ÜBER

p-NITROPHENYLHYDRAZIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

E. HYDE

von MANCHESTER (England).

ZÜRICH

DRUCK VON J. SCHABELITZ

1899

ÜBER

p-NITROPHENYLHYDRAZIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

E. HYDE
von MANCHESTER (England).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

ZÜRICH
DRUCK VON J. SCHABELITZ
1899

MEINER LIEBEN MUTTER

AUS

DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Diese Arbeit wurde im analytisch-chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. **E. Bamberger,**

für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Mit der Darstellung der p-Phenlyhydrazinsulfosäure haben *Strecker* und *Römer*[1]) im Jahre 1871 eine Körperklasse entdeckt, die sich im weiteren durch die chemische Forschung als hervorragend wichtig erwiesen hat. Ihre genaue Kenntnis verdanken wir in erster Linie den eingehenden Untersuchungen *E. Fischers,*[2]) von dem auch der Name Hydrazine stammt. Die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit dieser, ursprünglich nur in der aromatischen Reihe studierten Verbindungen hat sich bei einer grossen Reihe anderer Körperklassen, so hauptsächlich bei den Aldehyden, Ketonen und zur Bildung sticktoffhaltiger Ringe überaus fruchtbar erwiesen, und das interessante Kapitel der Zucker verdankt seine abgeschlossene Erforschung hauptsächlich der experimentellen Verwendung des Phenylhydrazins. Die aromatischen Hydrazine, asymmetrisch alphylierte Derivate des von *Curtius*[3]) entdeckten und eingehend studierten Diamids, sind einsäurige, leicht oxydable Basen, deren Konstitution *E. Fischer*[4]) aus folgenden Betrachtungen herleitet. Die Darstellung durch Reduktion von diazosulfonsaurem Kali und die dabei aufretenden Zwischenprodukte, deren genaueres Studium später *Bam-*

[1]) Ber. 4, 784.
[2]) Ann. 190, 67; 199, 281; 212, 316.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 29, 27.
[4]) Ann. 190, 86.

berger und *Meyenberg*[1]) zu untenstehender Formulierung veranlasste:

$$N_2Cl \rightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ NSO_3K \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NSO_3K \\ | \\ NHSO_3K \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH \\ | \\ NHSO_3K \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

ergaben zunächst die Atomgruppierung $R-N_2-H_3$. Für sekundäre, aus Nitrosaminen durch Reduktion entstehende Hydrazine ist hienach nur eine Auffassung möglich, nämlich die durch die Formel

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!N-NH_2$$

gegebene.

Schon die Analogie im Verhalten der primären und sekundären Hydrazine würde für die ersteren die Formel $R-NH-NH_2$ nahelegen. Bewiesen wird dies durch die mittelst Einwirkung von 2 Molekülen Aethylbromid auf Phenylhydrazin entstehende Ammoniumverbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5N-NH_2 \\ | \\ (C_2H_5)_2Br \end{matrix}$$

die identisch ist mit dem Additionsprodukt von 1 Molekül Aethylbromid an Aethylphenylhydrazin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5NH-NH_2 + 2\,C_2H_5Br \\ C_6H_5-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}-NH_2 + C_2H_5Br \end{matrix}\right\rangle \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5N-NH_2 \\ | \\ (C_2H_5)_2Br \end{matrix}$$

Hienach enthalten die primären Hydrazine eine Imid- und eine Amidgruppe. An den Reaktionen dieser beiden

---

[1]) Ber. 30, 374.

Gruppen, von denen besonders die letztere das vielseitige Verhalten der Hydrazine bedingt, sei die Charakterisierung dieser Körperklassen kurz skizziert.

I. Reaktionen der Imidgruppe.

a) Metallverbindung.

Wird Natrium in überschüssigem Phenylhydrazin gelöst, so entsteht neben Anilin und Ammoniak als Hauptmenge α-Natriumphenylhydrazin. [1])

Dieses bildet eine rotgelbe, sehr unbeständige Masse, die mit Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird, wobei $NaOH$ und $C_6H_5NHNH_2$ entstehen.

b) Alkyliérung.

α-Alkylphenylhydrazine wurden zuerst durch Reduktion der Nitrosamine dargestellt. [2]) *Michaelis* und *Philips* [3]) gewannen eine grosse Anzahl dieser Körper, indem sie auf das Phenylhydrazinnatrium Bromalkyle einwirken liessen. Diese durch das unangenehme Arbeiten mit Phenylhydrazinnatrium unbequeme Methode wurde von *Widmann* [4]) verlassen, der β-acylierte Phenylhydrazine mit Halogenalkylen in α-Stellung alkylierte und dann die Acylgruppe wieder abspaltete. Die diesbezüglichen Reaktionen

---

[1]) *Michaelis*, Ber. 19, 2448.
[2]) *E. Fischer*, Ann. 190, 150.
[3]) Ber. 19, 2450; 20, 2485. Ann. 252, 270.
[4]) Ber. 26, 946.

$$2C_6H_5NHNH_2 + (CH_3CO)_2O = 2C_6H_5NHNHCOCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5NHNHCOCH_3 + RBr = C_6H_5N(R)-NHCOCH_3 + HBr$$

$$C_6H_5N(R)-NHCOCH_3 + H_2O = C_6H_5N(R)-NH_2 + CH_3COOH$$

verlaufen glatt und in guter Ausbeute.

Die asymmetrischen Alkylderivate aromatischer Hydrazine bilden farblose Flüssigkeiten und unterscheiden sich von ihren symmetrischen Isomeren durch ihr Verhalten bei der Oxydation.

Wie *E. Fischer* [1]) zeigte, bilden sich nämlich durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd Verbindungen der allgemeinen Formel

$$C_6H_5N(R)-N=N-N(R)-C_6H_5,$$

für die der Name Tetrazone gewählt wurde.

Diese Körperklasse ist durch ihr Krystallisationsvermögen gut charakterisiert und verhält sich sogar gegen Permanganat beständig; sie bietet durch ihre specifische Zusammengehörigkeit zu den sekundären Hydrazinen ein typisches Erkennungsmittel dieser letzteren von deren symmetrisch alkylierten Isomeren.

Erwähnt sei noch, dass sich die sekundären Hydrazine in der Amidogruppe nicht durch Na oder K substituieren lassen, wie dies im ähnlichen Falle bei Anilin geschieht.[2])

c) Acylierung.

α-Acylphenylhydrazine werden in einer der Darstellung von α-Alkylderivaten analogen Weise nach *Widmann* [3]) er-

[1]) Ann. 190, 167.
[2]) *Michaelis* und *Philips*, Ann. 252, 295.
[3]) Ber. 26, 946.

halten, indem man auf β-Acylphenylhydrazine Säurechloride einwirken lässt und die entstehende α-β-Diacylverbindung durch Kochen mit verdünnten Säuren partiell verseift. Es tritt nämlich auffallenderweise in allen Fällen der β-Acylrest allein aus;[1]) bei der Diacetylverbindung geht diese Reaktion allerdings weniger glatt von statten.[2])

d) Nitrosierung.

Lässt man auf salzsaures Phenylhydrazin in der Kälte Natriumnitrit einwirken, so entsteht Nitrosophenylhydrazin

$$C_6H_5N(NO)-NH_2$$

Bei höherer Temperatur oder bei Säureüberschuss, noch glatter beim Erwärmen mit Alkali entsteht daraus durch Wasseraustritt Diazobenzolimid $C_6H_5N_3$.

II. Reaktionen der Amidgruppe.

a) Metallverbindungen.

Solche sind in β-Stellung nicht bekannt; es scheint allein die Imidgruppe für den Eintritt des Metalls geeignet zu sein.

b) Alkylierung.

β-Alkylphenylhydrazine entstehen neben den α-Isomeren bei der direkten Alkylierung von Phenylhydrazin mit Halogenalkylen. Ihre Oxydationsfähigkeit zu fett-aromatischen Azoverbindungen und die Säurebeständigkeit und Leichtflüchtigkeit dieser Substanzen gestattet eine Trennung des

---

[1]) Ber. 26, R. 816; Nova acta Reg. Soc. Ups. III, 1893.
[2]) Ber. 27, 2964.

Alkylierungsgemisches, indem die mittelst Quecksilberoxyd oxydierten und durch Destillation isolierten β-Alkylderivate durch Reduktion wieder regeneriert werden.

c) Acylierung.

Diese geht äusserst leicht vor sich, wenn Hydrazine auf Säurehydrate, Säureanhydride, Säurechloride etc. einwirken. Dabei entstehen ausschliesslich β-Acylderivate. Charakterisiert sind diese Substanzen durch die *Bülow*'sche Reaktion, die in einer Rot- bis Blauviolett-Färbung durch Zusatz von Schwefelsäure und Eisenchlorid besteht.

d) Carbonylverbindungen.

Die interessanteste Reaktion der Amingruppe in Hydrazinen zeigt sich bei der Einwirkung auf Aldehyde oder Ketone. Die Wichtigkeit der dabei entstehenden Verbindungen rechtfertigt eine kurze Entwicklung der heute anerkannten Konstitutionsformeln. In seiner ersten Hydrazin-Abhandlung beschreibt *E. Fischer*[1]) wohl einige Kondensationsprodukte des Phenylhydrazins mit Aldehyden, ohne aber auf die Konstitution näher einzugehen. Ebensowenig finden sich in der Arbeit von *Reisenegger*,[2]) welche die Einwirkungen von Hydrazinen auf Ketone behandelt, eine Auffassung der Konstitution dieser Produkte. Bald darauf bespricht *E. Fischer*[3]) kurz die beiden in Betracht kommenden Formeln

$$R-NH-N=CR'R'' \text{ und } R-\underset{\diagdown\ \diagup}{N-NH}\ CR'R''$$

und hält die letztere für wahrscheinlich.

---

[1]) Ann. 190, 134.
[2]) Ber. 16, 661.
[3]) Ber. 17, 2846.

Knorr hat anfangs[1]) diese Wahl im gleichen Sinne, aber entschiedener getroffen und die bis dahin als Keton, bezw. Aldehydhydrazine benannten Verbindungen Phenylizinderivate genannt. Diese Ansicht findet man auch in der Tartrazinarbeit von *Ziegler* und *Locher*[2]) vertreten.

Kurz darauf hat aber *Philips*[3]) den Beweis erbracht, dass die Reaktionsprodukte der Hydrazine mit Aldehyden oder Ketonen durch Austritt der beiden Aminwasserstoffe mit dem Carbonylsauerstoff zustande kommen, indem er zeigte, dass das Kondensationsprodukt von Benzylphenylhydrazin und Benzaldehyd identisch ist mit dem Benzylierungsprodukt von Benzylidenphenylhydrazin.

E. Fischer fasste in einer weiteren Veröffentlichung[4]) die nunmehr für diese Konstitutionsauffassung sprechenden Belege zusammen und schlägt gleichzeitig die zweckmässige Nomenclatur Hydrazone für diese Körperklasse vor. Seine Belege sind folgende:

1. Die Hydrazonbildung erfolgt ganz gleich bei den primären und sekundären Hydrazinen; bei den letzteren ist aber die Entstehung einer Azoverbindung ausgeschlossen.

2. Die meisten Hydrazone regenerieren beim Kochen mit Säuren die Hydrazinbase; nur in einzelnen Fällen entstehen statt dessen Indole.

3. Das Hydrazon des Acetaldehyds ist isomer mit dem Benzolazoaethan.

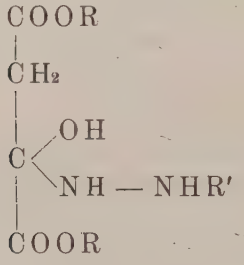
4. Der eben erwähnte Beweis von *Philips*.

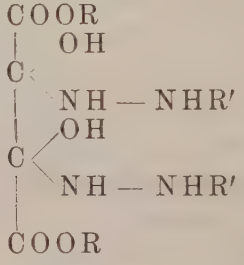
In einer späteren Arbeit über Antipyrin[5]) hat sich auch *Knorr* dieser Ansicht angeschlossen.

---

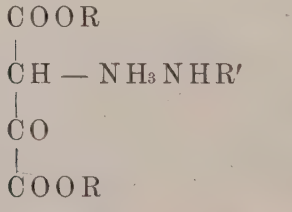
[1]) Ber. 17, 2036.
[2]) Ber. 20, 834.
[3]) Ber. 20, 2487.
[4]) Ber. 21, 985.
[5]) Ann. 238, 150.

Ueber den Vorgang bei der Hydrazonbildung haben die Arbeiten von *Wislicenus* und *Scheidt*[1]) und von *Anschütz* und *Pauly*[2]) Aufklärung gebracht. Danach besteht die Reaktion primär in einer aldehydammoniakartigen Anlagerung des Hydrazins. Die beiden studierten Fälle sind der Oxalessigester und der Dioxoweinsäureester. Den mit Phenylhydrazin primär gebildeten Additionsverbindungen müssen die folgenden Formeln zugeschrieben werden:

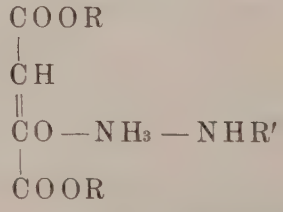




Die Annahme einer salzartigen Konstitution dieser Zwischenprodukte, wie *Wislicenus* (loc. cit.) dies beim Oxalessigester entwickelt hat,



oder



muss wegen der beim Dioxoweinsäureester unmöglichen analogen Formulierung ausgeschlossen werden.

Die Leichtigkeit, mit der diese aldehydammoniakartigen Additionsprodukte Wasser abspalten, um Hydrazone zu geben, lässt es erklärlich erscheinen, dass sich solche Zwischenprodukte bisher nur vereinzelt haben auffinden

---

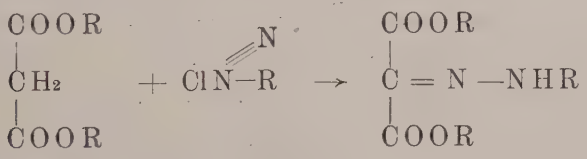
[1]) Ber. 24, 3006.
[2]) Ber. 28, 64.

lassen. Es genügen jedoch diese wenigen Fälle, um den Vorgang der Hydrazonbildung überhaupt zu beleuchten. — Was die experimentellen Methoden zur Darstellung der Hydrazone anbelangt, so benutzt *E. Fischer*[1]) eine mit drei Teilen Wasser verdünnte Mischung von gleichen Volumteilen Phenylhydrazin und 50 %iger Essigsäure zur Reaktion auf die Carbonylgruppe.

Overton[2]) löst das Keton in Eisessig, gibt einen kleinen Ueberschuss von Phenylhydrazin zu und lässt es in der Kälte stehen. Dabei werden die Hydrazone fast vollständig und meist in schönen Krystallen abgeschieden, während beim Arbeiten in alkoholischer Lösung gewöhnlich ölige Produkte entstehen.

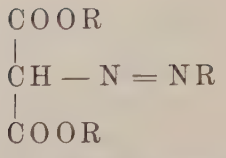
Nach einer von der besprochenen wesentlich verschiedenen Reaktion bilden sich ferner Hydrazone, wenn man Benzoldiazoniumchlorid auf solche die Methylengruppe enthaltende Verbindungen einwirken lässt, bei denen durch Anwesenheit negativer Gruppen (NO_2, CO, COOR) eine Labilität der Methylenwasserstoffe hervorgerufen wird.

Japp und *Klingemann*[3]) und *V. Meyer*[4]) haben diese merkwürdige Bildungsreaktion näher studiert und gezeigt, dass die zu erwartende Azoverbindung nicht entsteht, sondern sich sofort in die tautomere Hydrazonform umlagert, so z. B. gibt Malonsäureester mit Benzoldiazoniumchlorid das Hydrazon des Mesoxalsäureesters.

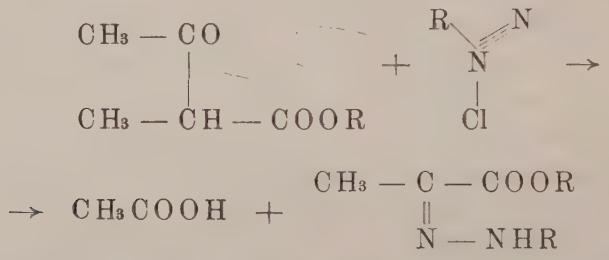


[1]) Ber. 22, 90.
[2]) Ber. 26, 20.
[3]) Ber. 20, 3398. Ann. 247, 190.
[4]) Ber. 21, 11.

und nicht



Diese in Analogie mit der salpetrigen Säure bezw. dem Hydroxylamin verlaufenden Reaktionen erhalten eine wichtige Beleuchtung durch das Verhalten des Methylacetessigesters gegen Diazoniumchlorid. Hier zeigt sich nämlich die Tendenz zur Bildung der Hydrazonform so ausgeprägt, dass Säurespaltung eintritt, um die Reaktion im genannten Sinne zu ermöglichen.



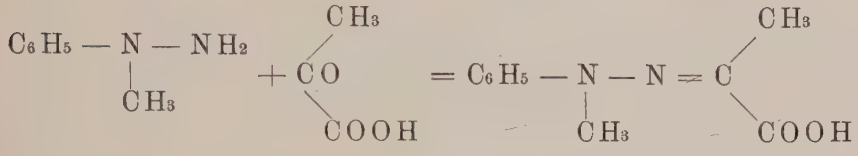
Dass diesen Reaktionen eine allgemeine Bedeutung zukommt, haben von *Pechmann*[1]) und *Bamberger*[2]) in Widerlegung der Anschauungen *Claisens*[3]) bewiesen.

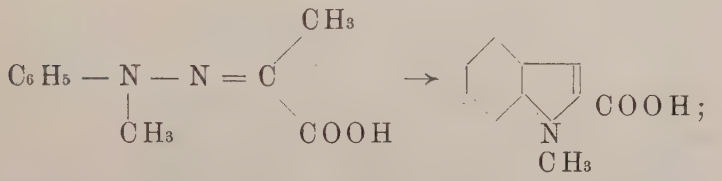
Das chemische Verhalten der Hydrazone soll hier nur in aller Kürze besprochen werden. Mit verdünnten Mineralsäuren, besser noch mit wässeriger Brenztraubensäure werden die Hydrazone in ihre Komponenten (Hydrazin- und Carbonylverbindung) gespalten. Durch Reduktion tritt Spaltung unter Aminbildung ein. Zahlreich sind die Ringsynthesen, die sich, ausgehend von aromatischen Hy-

---

[1]) Ber. 25, 3190.
[2]) Ber. 25, 3201.
[3]) Ber. 21, 1697; 25, 746.

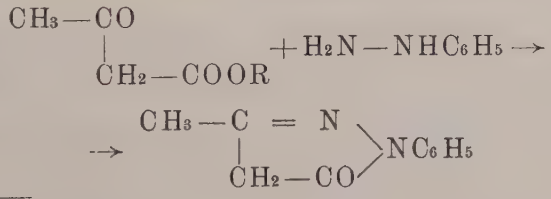
drazonen, ergeben. Da ist in erster Linie die in ihrem Wesen noch nicht erkannte Indolbildung zu erwähnen. Im Jahre 1884 beschrieben *E. Fischer* und *O. Hess* [1]) die Darstellung von Methylindolcarbonsäure aus Brenztraubensäure und Methylphenylhydrazin durch Erwärmen mit Salzsäure:





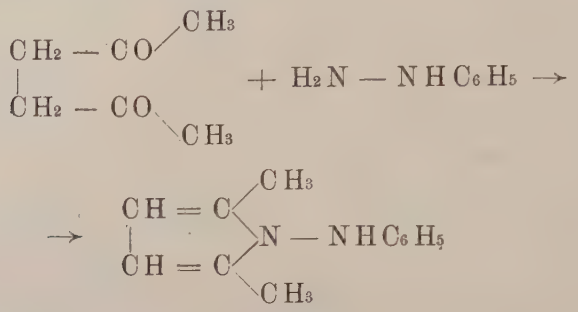
Zwei Jahre später [2]) zeigte *E. Fischer,* dass bei Verwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel alle Schwierigkeiten, die sich der allgemeinen Verwendung seiner Indol-Synthese entgegenstellten, überwunden werden können. Und damit begann die Darstellung einer grossen Anzahl von Indolderivaten und ein Fortschritt im Studium der Abbauprodukte des Indigo.

Eine andere Ringbildung verläuft, ausgehend von Hydrazonen der β-Diketone, durch Wasseraustritt. Es entstehen Pyrazole, und diese Reaktion findet ihre wichtigste Anwendung bei der Antipyrin-Synthese:

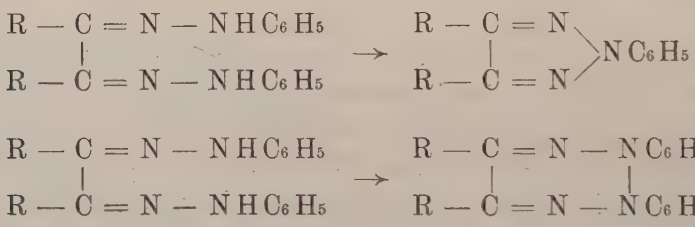


[1]) Ber. 17, 559.
[2]) Ber. 19, 1563.

Die Phenylhydrazone der 1-4-Diketone geben unter Wasseraustritt N-Anilidopyrrole:



Schliesslich seien noch zwei Reaktionen der Osazone erwähnt, die Bildung von Osotriazolen durch Kochen mit Säuren und die Bildung von Osotetrazonen durch Oxydation.



Thionyl-Verbindungen.

Michaelis [1]) hat durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin eine Körperklasse erschlossen, die sich von den Hydrazonen der Carbonylverbindungen durch ihre Säurebeständigkeit auszeichnet.

$$3\,C_6H_5NHNH_2 + SOCl_2 =$$
$$2\,C_6H_5NHNH_2.HCl + C_6H_5NH-N=SO$$

Durch Alkali werden diese Thionyl-Verbindungen quantitativ in Hydrazin und schweflige Säure gespalten; dass

[1]) Ber. 22, 2228.

sich umgekehrt aus diesen Spaltungsprodukten Thionylhydrazone herstellen lassen, haben *Michaelis* und *Ruhl* [1]) gezeigt. Wenn man nämlich schweflige Säure in eine warme Benzollösung von Phenylhydrazin einleitet, so entsteht primär eine Additionsverbindung $(C_6H_5.NHNH_2)SO_2$ und im weiteren Thionylphenylhydrazon.

Analoge Phosphorverbindungen hat *Michaelis* [2]) durch Behandeln von Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid beziehungsweise Phosphenylchlorid erhalten.

$$C_6H_5NHNH_2 + PCl_3 \rightarrow C_6H_5NH-N=P-NH-NHC_6H_5$$

Phosphorhydrazidhydrazon.

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5PCl_2 \rightarrow C_6H_5NH-N=PC_6H_5$$

Harnstoff-Derivate.

Durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Salze aromatischer Hydrazine oder durch Erhitzen von aromatischen Hydrazinen mit Harnstoff oder Urethan entstehen Semicarbazide.

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NHNHR \end{cases}$$

Diese Verbindungen und ebenso die analog zusammengesetzten Thiosemicarbazide können als β-Carbamide respektive Thiocarbamide der Hydrazine angesehen werden; sie sind zu zahlreichen Ringschliessungsreaktionen befähigt (Urazole, Urazine, Triazolone, Sulfocarbizine etc.).

Cyan-Derivate.

Wird in mit Wasser verdünntes Phenylhydrazin Cyangas geleitet, so entsteht eine Verbindung

$$\begin{matrix} C_6H_5NH-N \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C-CN$$

---

[1]) Ber. 23, 474.

[2]) Ann. 270, 108.

die *Fischer*[1]) mit Dicyanphenylhydrazin ansprach. *Bamberger* und *De Gruyter*[2]) erhielten denselben Körper aus Phenylhydrazin und Flaveanwasserstoff und schufen für die Grundsubstanz den Namen Amidrazone.

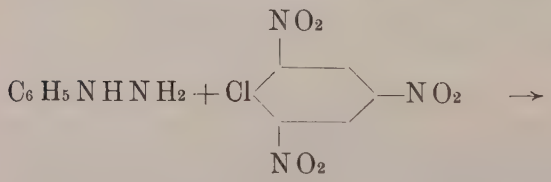
Phenylhydrazinosäuren.

Wird eine wässerige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure gesättigt, so entsteht phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin, $C_6H_5NHNHCOONH_3NHC_6H_5$ [*Fischer*][3]), das man auch als Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinameisensäure ansprechen kann. Die höheren Homologen (Phenylhydrazin-Essigsäure, Propionsäure etc.) entsehen durch Reduktion der entsprechenden Hydrazone mit Natriumamalgam,[4]) z. B.:

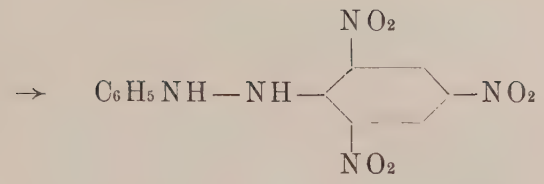
$$\begin{array}{l} CH=N-NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-NH-NHC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Kondensationsprodukte mit Nitrochlorbenzol.

Wie schon *Emil Fischer*[5]) bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit Pikrylchlorid zeigte und wie auch später namentlich von *Willgerodt* und *Curtius* experimentell verwertet wurde, lassen sich Hydrazine leicht mit Nitrochlorbenzolen zu Nitrohydrazokörpern kondensieren, z. B.:



[1]) Ann. 190, 138.
[2]) Ber. 26, 2395.
[3]) Ann. 190, 123.
[4]) *Elbers*, Ann. 227, 354.
[5]) Ann. 190, 132.



Reaktionen der Imid- und Amidgruppe.

a) Alkylderivate.

Dimethylphenylhydrazin hat *Harris*[1]) aus Formylmethylphenylhydrazin durch weitere Methylierung und Abspaltung der Formylgruppe gewonnen. Wird darauf weiteres Jodalkyl in ätherische Lösung einwirken gelassen, so entsteht neben Phenyldimethylmethylazoniumjodid in geringer Menge Phenyltrimethylhydrazin.

b) Acylverbindungen.

α-β Diacetylphenylhydrazin wurde von *Michaelis* und *Schmidt* aus Kaliumphenylhydrazin durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Acetylchlorid erhalten.

Die zahlreichen Ringbildungen, die unter gleichzeitiger Reaktion der Amid- und Imidgruppe verlaufen, wurden bereits oben eingereiht.

[1]) Ber. 27, 696.

Theoretischer Teil.

Die Bedeutung, welche die Körperklasse der aromatischen Hydrazine nach dem im Vorangehenden skizzierten Verhalten besitzt, veranlasste bald die Darstellung und das Studium kernsubstituierter Derivate. Diese sollen hier kurz zusammengestellt werden, wobei aber die kernalkylierten, also die homologen Phenylhydrazine und deren Substitutionsprodukte, nicht berücksichtigt seien.

1. Halogensubstitutionsprodukte.

Von Monohalogen-Derivaten sind nur das o- und p-Chlor, das p-Brom und p-Jodphenylhydrazin bekannt.

Das o-Chlorphenylhydrazin wird von *Hewitt* als undestillierbare Flüssigkeit [1]) von *Willgerodt* als fester Körper vom Schmelzpunkt 74° C. [2]) beschrieben.

Das m-Chlorphenylhydrazin haben *Willgerodt* und *Mühe* [3]) als braunrotes Oel erhalten.

Das p-Chlorphenylhydrazin wurde zuerst von *Willgerodt* und *Böhm* [4]) dargestellt; zweckmässiger geschieht dies nach *Bamberger* [5]) aus Isoparachlordiazobenzolkalium mit Natrium-Amalgam.

---

[1]) Chem. Soc. 59, 209.
[2]) Ber. 24, 1660.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2], 44, 451.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2], 43, 482.
[5]) Ber. 30, 218.

Para-Brom und p-Jod-Phenylhydrazin hat *Neufeld*[1]) als krystallisierte Substanzen vom Schmelzpunkt 106° beziehungsweise 103° C. erhalten.

L. Michaelis[2]) gewann das erstere auch durch direktes Bromieren von salzsaurem Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung. Andere kernhalogenisierte Phenylhydrazine sind:

2-5-Dichlorphenylhydrazin, Schmelzpunkt 105° C.[3])
2-4-Dibromphenylhydrazin, Schmelzpunkt 91—92° C.[4])

L. Michaelis[5]) stellte es durch direktes Bromieren von Acetylphenylhydrazin und nachherige Abspaltung der Acetylgruppe dar. *Purgotti*[6]) stellte es aus Hydrazin durch Kondensation mit Meta-Dinitrobenzol dar, und charakterisierte es durch eine grosse Anzahl von Carbonyl-Verbindungen.

2-5-Dibrom-Phenylhydrazin, Schmelzpunkt 97° C.[7]).
3-4- „ „ „ 104° C.[8]).
2-4-6-Tri „ „ 146° C. unter Zersetzung.[9])
2-3-4-6-Tetrabromphenylhydrazin, Schmpkt. 167° C.[10]).
2-4-Dijodphenylhydrazin, Schmelzpunkt 112° C.[11]).

Wie *Neufeld* selbst betont, besitzen diese Halogen-Derivate bezüglich Hydrazonbildung keine Vorzüge vor

---

[1]) Ann. 248, 94.
[2]) Ber. 26, 2190.
[3]) *Zettel*, Ber. 26, 2472.
[4]) *P. Meyer*, Ann. 272, 219.
[5]) Ber. 26, 2190.
[6]) Gazz. Chim. 24, [1], 554.
[7]) *Neufeld*, Ann. 248, 96.
[8]) *P. Meyer*, Ann. 272, 215.
[9]) *Neufeld*, Ann. 248, 96.
[10]) *Neufeld*, Ann. 248, 98.
[11]) *Neufeld*, Ann. 248, 96.

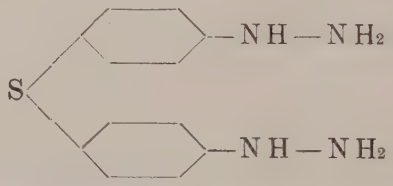
dem Phenylhyrdazin. Anderseits scheint sich das p-Bromphenylhydrazin vorteilhaft zu bewähren.[1])

2. Hydroxylsubstitutionsprodukte.

Diese sind äusserst labile Substanzen, welche in Form der freien Basen noch nicht gefasst wurden. *J. Altschul*[2]) gelang es, das Chlorhydrat des p-Oxyphenylhydrazins durch Spaltung der Sulfosäure mit alkoholischer Salzsäure zu gewinnen; er stellte auch andere Salze dieser Base dar. Besser studiert sind die Alkyläther der Hydroxylphenylhydrazine. So beschrieb *Reisenegger*[3]) das Orthomethoxyphenylhydrazin (Schmelzpunkt 43° C.); *Altschul*[4]) das p-Methoxyphenylhydrazin (Schmelzpunkt 74° C.) und p-Aethoxyphenylhydrazin (Schmelzpunkt 65° C.) und *Limpach*[5]) ein Homologes des Orthomethoxyphenylhydrazins. Durch die erwähnte Spaltung der Sulfosäuren mit alkoholischer Salzsäure sind diese Substanzen in guter Ausbeute zugänglich.

3. Thiophenylhydrazine.

Para-Thiophenylhydrazin



hat *Ruhl*[6]) durch Reduktion des diazotierten Thioanilins gewonnen und als Körper vom Schmelzpunkt 114° C. beschrieben.

---

[1]) *Tiemann* und *Krüger*, Ber. 28, 1756, und *E. J. Ziegler*, Journ. f. prakt. Chemie [2], 57.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2], 57, 201.

[3]) Ann. 221, 318.

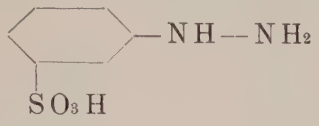
[4]) Ber. 25, 1842.

[5]) Ber. 22, 350.

[6]) Ann. 270, 150.

4. Sulfonsaure Substitutionsprodukte.

Phenylhydrazin-meta-sulfonsäure



wurde durch *Limpricht*[1]) mittelst Reduktion der Diazometanilsäure bekannt.

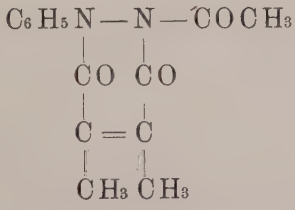
Phenylhydrazin-p-Sulfosäure

ist schon lange bekannt;[2]) *v. Pechmann* stellte diese Verbindung aus Diazobenzolsulfonat mit Potaschesulfit dar;[3]) *Bamberger*[4]) gelangte dazu durch Reduktion von Isoparadiazobenzol und sulfonsaurem Natrium mit Natriumamalgam. Ferner hat *Limpricht* (loc. cit.) zwei Disulfosäuren des Phenylhydrazins beschrieben.

5. Nitrosubstitutionsprodukte.

Diese sollen einer genaueren Besprechung gewürdigt werden, da sich der experimentelle Teil dieser Arbeit damit beschäftigt.

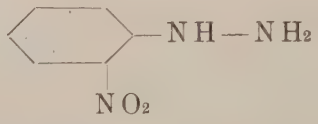
Ein Nitrophenylhydrazin wurde von *Michael*[5]) auf umständlichem Wege gewonnen, indem das Acetylcitraconylphenylhydrazin



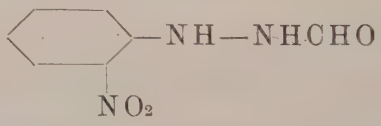
[1]) Ber. 21, 3409.
[2]) *Strecker* und *Römer*, Ber. 4, 785.
[3]) Ber. 28, 867.
[4]) Ber. 30, 218.
[5]) Ber. 19, 1386.

nitriert und die erhaltene Mononitroverbindung verseift wurde. Eine Beschreibung dieses Nitrophenylhydrazins wurde in Aussicht gestellt, aber bis heute nicht veröffentlicht.

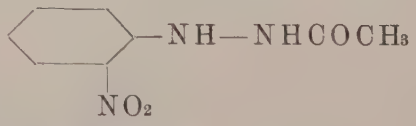
a) Orthonitrophenylhydrazin



Bischler[1]) stellte das o-Nitrophenylhydrazin durch Reduktion des diazotierten o-Nitro-Anilins mittelst Zinnchlorür und Salzsäure und Zersetzen der gebildeten Zinnchlorürverbindung mit Schwefelwasserstoff in 70%iger Ausbeute dar. Er beschreibt die Base als seidenglänzende ziegelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 90° C. *Hantzsch* und *Burkhaus*[2]) stellten aus Orthonitrodiazobenzolsulfonat mittelst Kaliumsulfit das Kalisalz der Orthonitrophenylhydrazindisulfosäure dar und daraus durch Behandlung mit Salzsäure Orthonitrophenylhydrazin. Von Derivaten des Orthonitrophenylhydrazins sind bisher folgende beschrieben:

Formyl-Verbindung 

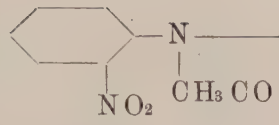
hellgelbe Nadeln; Schmelzpunkt 177° C.

Acetyl-Verbindung 

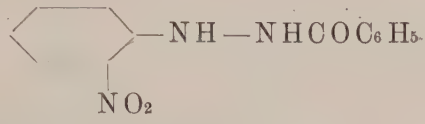
citrongelbe Nadeln; Schmelzpunkt 140° — 141° C.

---

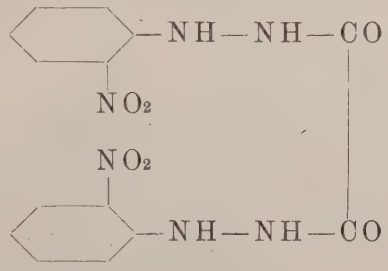
[1]) Ber. 22, 2801.
[2]) Ber. 30, 89.

Diacetyl-Verbindung 

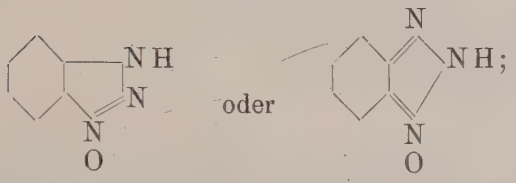
rote Prismen; Schmelzpunkt 57° — 58° C.

Benzoyl-Verbindung 

strohgelbe Nadeln; Schmelzpunkt 166° C.

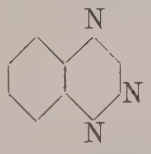
Oxalyl-Verbindung 

Oxazimidobenzol-Verbindung



diese entsteht leicht aus Orthonitrophenylhydrazin mit Alkali.

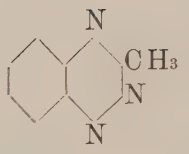
Nietzki und *Braunschweig* haben dieses Phentriazolderivat beschrieben und Azimidol genannt. [1])

α-Phentriazin 

aus Formyl-o-Nitrophenylhydrazin mit Natrium-Amalgam.

---

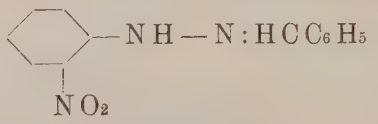
[1]) Ber. 27, 3381.

α-Methylphentriazin 

aus Acetyl-o-Nitrophenylhydrazin mit Natrium-Amalgam. [1])

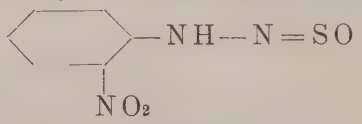
Hydrazone des Orthonitrophenylhydrazins:

Benzaldehyd-o-Nitrophenylhydrazon



Schmelzpunkt 166° C. *Bischler.* [2])

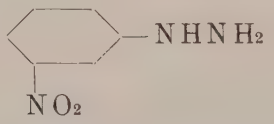
Thionyl-o-Nitrophenylhydrazon



Schmelzpunkt 128° C. *Klieeisen.* [3])

Als kernsubstituiertes Derivat sei hier noch das Para-Brom-o-Nitrophenylhydrazin [4]) erwähnt.

b) Metanitrophenylhydrazin



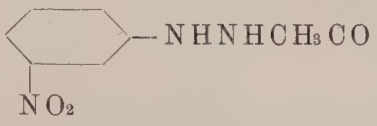
wurde in analoger Weise wie das Orthoderivat von *Bischler* und *Brodsky* [5]) dargestellt und als kanariengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 93° C. beschrieben.

---

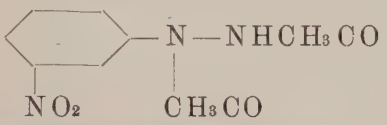
[1]) *Bischler* loc. cit.
[2]) Ber. 22, 2805.
[3]) Ber. 27, 2551.
[4]) *Bischler* loc. cit.
[5]) Ber. 22, 2809.

Hantzsch und *Borghaus* [1]) erhielten es aus meta-nitrophenylhydrazindisulfosaurem Kali durch Behandeln mit Salzsäure.

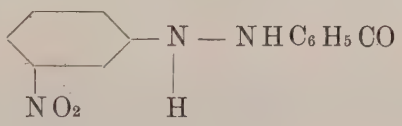
Derivate:[2])

Monoacetylderivat 

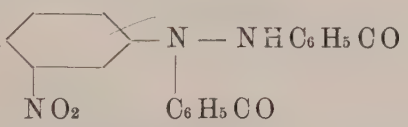
goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

Diacetylderivat 

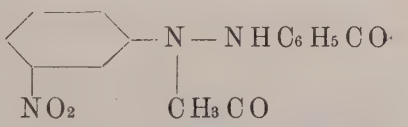
braune viereckige Tafeln von Schmelzpunkt 150° C.

Benzoylderivat 

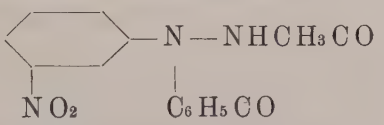
gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 151° C.

Dibenzoylderivat 

gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 153° C.

α-Acetyl-β-Benzoylderivat 

gelbe kugelartige Aggregate vom Schmelzpunkt 137° C.

α-Benzoyl-α-Acetylderivat 

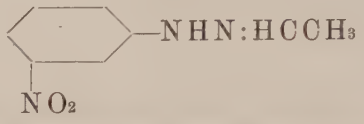
gelbe kugelartige Aggregate vom Schmelzpunkt 147° C.

---

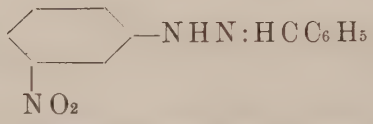
[1]) Ber. 30, 91.

[2]) *Bischler* und *Brodsky* loc. cit.

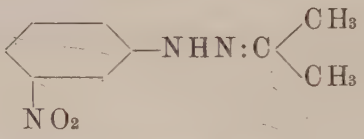
Hydrazone des Metanitrophenylhydrazins:

Acetaldehydrazon 

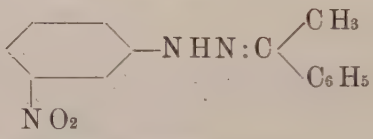
gelbe, fein krystallinische Nädelchen vom Schmelzpunkt 98° C.

Benzaldehydhydrazon 

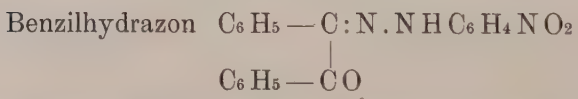
carminrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 117—118° C.

Acetonhydrazon 

dunkelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 112° C.

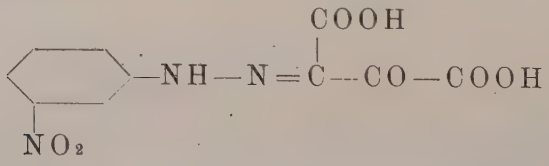
Acetophenonhydrazon 

dunkelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 116° C.

Benzilhydrazon 

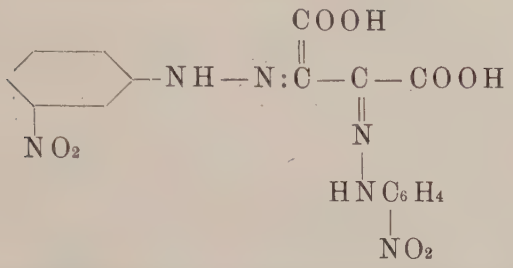
orangegelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 150° C.

Dioxoweinsäurehydrazon



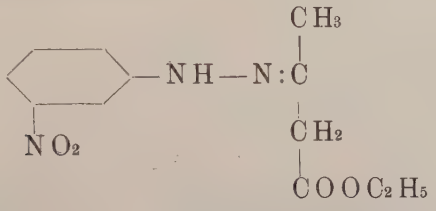
orangegelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 175° C.

Dioxoweinsäureosazon:



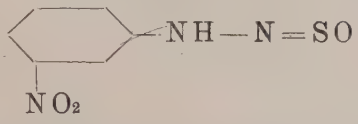
gelb, mikrokrystallinisch, vom Schmelzpunkt circa 200 ° C.

Acetessigesterosazon:



gelb-rote Blättchen vom Schmelzpunkt 117 ° C.

Thionylosazon:



hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 185° C. *Klieeisen.*[1])

c) Paranitrophenylhydrazin.

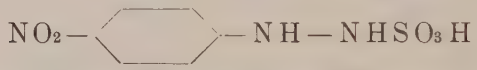
Bischler konnte diese Base nach der bei den anderen Isomeren angewandten Methode nicht erhalten. *Purgotti*[2]) stellte die Base nach der Vorschrift dar, die *Emil Fischer* für das Phenylhydrazin angegeben hatte. *Bamberger* und *Sternitzky*[3]) beschrieben das para-Nitrophenylhydrazin als seidenglänzende orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 157 ° C. Eine Vorschrift, welche die Base in quantitativer

[1]) Ber. 27, 2549.
[2]) Atti d. R. Acc. d. Lineei 1891, II. Sem., 266.
[3]) Ber. 26, 1306.

Ausbeute ergibt, haben *Bamberger* und *Kraus* [1]) durch Verseifung des p-nitrophenylhydrazindisulfonsauren Kalis gegeben. Ferner entsteht das p-Nitrophenylhydrazin aus Nitrophenyldiazomercaptanhydrosulfat durch Schmelzen oder Erwärmen mit C_6H_6 [2]) und durch Reduktion des Isoparanitrodiazobenzolhydrats mit Schwefelwasserstoff. [3]) Auf ganz anderem Wege, nämlich durch Nitrieren des Phenylmethyloxybiazolons, Zersetzung desselben mit alkoholischem Kali und Salzsäure und Verseifung des entstandenen Acetyl-p-Nitrophenylhydrazins haben *Freund* und *Haase* [4]) das p-Nitrophenylhydrazin gewonnen.

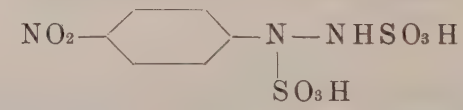
Derivate:

p-Nitrophenylhydrazinsulfonsäure



aus p-Nitrodiazobenzollösung durch Einwirkung von Natriumbisulfit. *Purgotti* (loc. cit.).

p-Nitrophenylhydrazindisulfonsäure



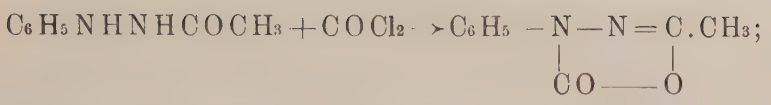
durch zehnstündiges Schütteln von p-Nitrodiazobenzolmethylat mit $KHSO_3$. [5])

Acetylderivat

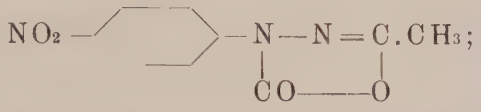
goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205° C., die mit Alkali blutrote Lösung geben. [6]) Die Darstellung geschah nach folgendem Schema:

---

[1]) Ber. 29, 1834.
[2]) *Bamberger* und *Kraus*, Ber. 29, 281.
[3]) *Bamberger* und *Kraus*, Ber. 29, 286.
[4]) Ber. 26, 1316.
[5]) *Bamberger* und *Kraus*, Ber. 29, 1831.
[6]) *Freund* und *Haase*, Ber. 26, 1317.



mit kalter rauchender Salpetersäure



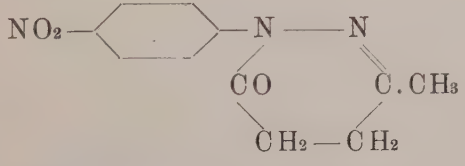
mit alkoholischem Kali und dann mit Salzsäure

Von anderen Acylderivaten ist nur noch das p-Nitrobenzolsulfonsäure-p-Nitrophenylhydrazid beschrieben:

Limpricht[1]) erhielt diese Verbindung aus p-Nitranilin durch Einwirkung von schwefliger Säure und salpetriger Säure.

Hydrazone des p-Nitrophenylhydrazins.

p-Nitrophenylhydrazin-Lävulinsäureanhydrid (p-Nitrophenyl-Methylpyridazon)



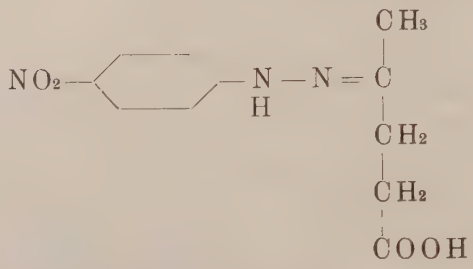
wurde durch Nitrieren des Phenylhydrazon-Lävulinsäure-Anhydrids erhalten.[2])

---

[1]) Ber. 20, 1241.

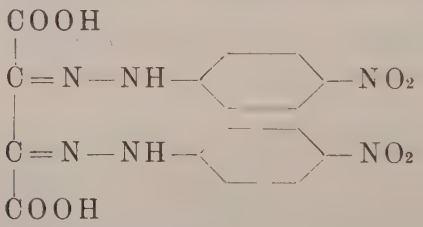
[2]) *Fischer* und *Ach*, Ann. 253, 59.

Durch Salzsäure oder alkoholische Kali wird diese Verbindung gespalten und es entsteht p-Nitrophenylhydrazon-Lävulinsäure.



Dass sich Ketohydrazone zum Unterschiede von Hydrazinen leicht nitrieren lassen, haben *Fischer* und *Ach* (loc. cit.) auch am Acetonphenylhydrazon gezeigt; dabei entstand ein Dinitroprodukt. Ein mononitriertes Acetonphenylhydrazon erhielten *Bamberger* und *Sternitzki* [1]) aus Aceton und p-Nitrophenylhydrazin als goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184°—185° C. — In einer längeren Arbeit über das Tartrazin haben unlängst *Gnehm* und *Benda* [2]) einige p-Nitrophenylhydrazone dargestellt:

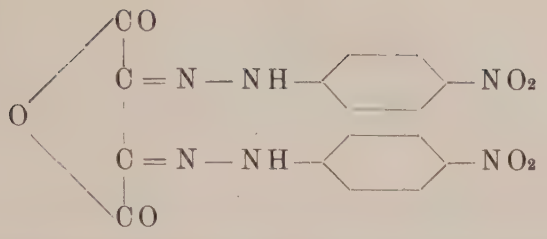
p-Nitrophenyldioxoweinsäureosazon



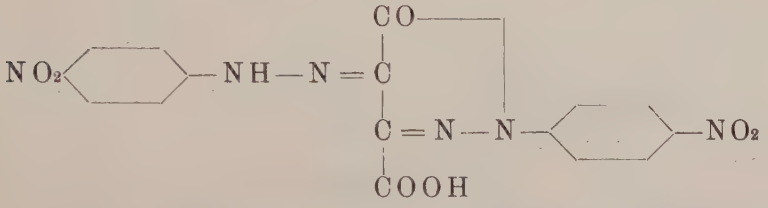
aus Dioxyweinsäure und p-Nitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung. Das Säureanhydrid dieser Verbindung entsteht durch trockenes Erhitzen oder Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid.

---

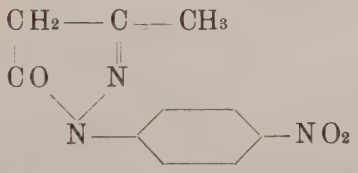
[1]) Ber. 26, 206.
[2]) Ann. 299, 104.



Anhydrisierung unter Pyrazolonringbildung findet statt, wenn das Osazon mit Eisessig oder 95%igem Alkohol oder mit verdünnter Sodalösung erwärmt wird.



J. Altschul [1]) hat durch Kondensation von p-Nitrophenylhydrazion mit Acetessigester und ein Pyrazolonderivat erhalten von der Formel



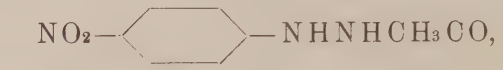
Damit ist die Aufzählung der bisher bekannten p-Nitrophenylhydrazinabkömmlinge erschöpft, und ich wende mich nun zu denjenigen Derivaten, die als Ergänzung zum Studium des p-Nitrophenylhydrazins Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen wurden.

Formyl

[1]) Ber. 25, 1842.

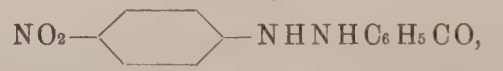
entsteht, wenn p-Nitrophenylhydrazin und Ameisensäure zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt werden; es bildet blasse, strohgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 182° C.

Acetyl



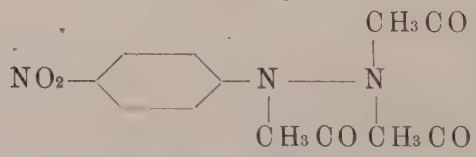
Schmelzpunkt 205—206° C. Diese schon von *Freund* und *Haase* (s. o.) auf Umwegen dargestellte Verbindung wurde durch Acetylieren des p-Nitrophenylhydrazins [mit Eisessig am Wasserbade] gewonnen und ihre Eigenschaften mit den Angaben von *Freund* und *Haase* (loc. cit.) übereinstimmend gefunden. Das intensiv rote Natriumsalz wird gewonnen, wenn das Acetylprodukt in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat versetzt wird.

Benzoyl



Schmelzpunkt 193° C., entsteht aus der Base durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid auf 100° C. im Oelbad. Die Verbindung bildet gelbe Nadeln. Ihr Natriumsalz ist rot. Das α-Benzoylprodukt konnte nicht erhalten werden; denn die Versuche, β-Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin zu benzoylieren, um nach *Widmanns* Methode zum Ziele zu gelangen, schlugen fehl.

Triacetyl



wurde durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170—180° C. erhalten. Es bildet weisse, seidenartige, lange Nadeln und schmilzt bei 170—180° C. Natronlauge wirkt in der Kälte auf zwei Acetylgruppen

verseifend ein und führt zum oben beschriebenen Monoacetylprodukt (Schmelzpunkt 205—206° C.).

Wird das Monoacetylderivat mit Jodmethyl versetzt und Natriummethylat nach und nach zugegeben, so erhält man

Dimethylacethyl-p-Nytrophenylhydrazin

gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 160—161° C.

Mehrere Versuche, zum Monomethylacethylderivat zu gelangen, waren vergeblich; ob man mit der vierfachen, der zweifachen oder der berechneten Menge von Jodmethyl und Natriummethylat arbeitet, immer erhält man das Dimethylderivat. Wird aber nur Jodmethyl (ohne CH_3ONa) zur Methylierung verwendet, so entsteht neben unverändertem Ausgangsprodukt p-Nitranilin.

p-Nitrophenylsemicarbazid

entstand aus salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin durch Versetzen mit Kaliumcyanat; es bildet kleine gelbe Nädelchen, die bei 211—212° C. unter Zersetzung schmelzen.

Zur weiteren Charakterisierung des p-Nitrophenylhydrazins wurde eine Anzahl von Hydrazonen dargestellt und dabei die Beobachtung gemacht, dass sich die nitrierte Base weit besser zur Identifizierung von Carbonylverbindungen eignet, als das Phenylhydrazin selbst. Die Hydrazonbildung geht äusserst glatt vor sich und die entstehenden Substanzen sind schön krystallisierbare, gut definierte Körper:

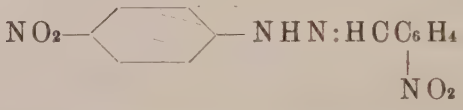
Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon

dunkel goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 128,5° C.

Benzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon

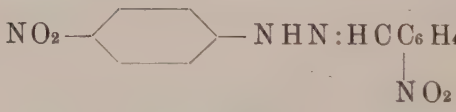
feine rote Nadeln vom Schmelzpunkt 190° C.

Para-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon



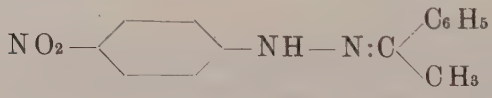
orangerote, violettleuchtende, altlasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 209° C.

Meta-Nitrobezaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon



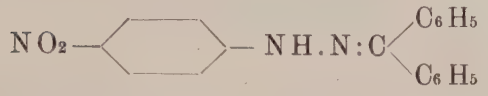
orangerote, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 247° C.

Acetophenon-p-Nitrophenylhydrazon



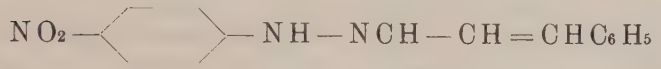
orangegelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 184—185° C.

Benzophenon-p-Nitrophenylhydrazon



schwefelgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 154,5° C.

Zimmtaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon



orangerote, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 195° C.

Benzil-Osazon

orangerotes Pulver vom Schmelzpunkt 290° C.

Phenanthrenchinonhydrazon

rothe Nädelchen vom Schmelzpunkt 245° C.

Brenztraubensäurehydrazon

ein schwefelgelbes Pulver, das bei 219—220° C. schmilzt.

Der Vorteil, den das p-Nitrophenylhydrazin vor der unnitrierten Base besitzt, zeigt sich besonders deutlich bei der Osazonbildung der Zucker. Diese wurde in essigsaurer Lösung vorgenommen und gab sofort reine Produkte, während das Phenylhydrazin selbst Osazone bildet, die nur durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein zu erhalten sind. Dieser Umstand und die Beständigkeit des p-Nitrophenylhydrazins sprechen für seine Anwendung zur Charakterisierung der Zucker. Die p-Nitrophenylosazone, deren Bildungsdauer je nach dem angewandten Zucker verschieden war, bilden rote Substanzen, welche in fast allen Lösungsmitteln

unlöslich sind. Als Nebenprodukt bei der Osazonbildung trat stets Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin auf.

Glucosazon: rotes Pulver vom Schmelzpunkt 257° C. unter Zersetzung.

Maltosazon: rotes Pulver vom Schmelzpunkt 261° C. unter Zersetzung.

Lactosazon: rotes Pulver vom Schmelzpunkt 254 bis 258° C. unter Zersetzung.

Was *Emil Fischer* [1]) über die Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der Raschheit des Erhitzens sagt, gilt auch hier.

Raffinose reagiert erst nach circa halbstündigem Erwärmen mit p-Nitrophenylhydrazin unter Bildung des Dextrosazons. Wird aber Raffinose vorher mit Essigsäure gekocht, so findet die Osazonbildung der gespaltenen Biose binnen wenigen Minuten statt.

Bamberger und *Sternitzki* [2]) hatten versucht, aus Aceton-p-Nitrophenylhydrazon durch Erhitzen mit Chlorzink auf 185° C. ein Nitromethyl-Ketol zu erhalten, konnten jedoch nur einen in farblosen Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt 61—62° C. und auch diesen nur in geringer Ausbeute fassen. Ich habe diesen Versuch wiederholt und auch die bei 62° C. schmelzende Substanz erhalten, die sich als Dichloranilin erwies. Das Acetylderivat vom Schmelzpunkt 142—143° C. bestätigte diese Erkenntnis. Zum Studium jener merkwürdigen Reaktion wurden nun einige Versuche vorgenommen: Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin wurde mit Chlorzink auf 180° C. erhitzt und aus dem mit Wasser übergetriebenen Destillat Dichloranilin isoliert, das durch sein Acetylderivat charakterisiert wurde. Das gleiche Resultat gab ein Versuch aus p-Chlornitrobenzol mit schwefelsaurem Hydrazin und Chlor-

---

[1]) Ber. 21, 987.
[2]) Ber. 26, 1307.

zink. Die aus dem alkalischen Destillat isolierte Base schmolz bei 62,5—63,5 ° C. und gab ein β-Naphtol-Kondensationsprodukt vom Schmelzpunkt 188 ° C.; wodurch die Identität mit Dichloranilin bewiesen ist. Dass die Gegenwart von Chlorzink zur Bildung des Dichloranilins erforderlich ist, zeigen die negativen Resultate, die bei der Verwendung von Salzsäure statt Chlorzink erzielt wurden.

Salzsaures p-Nitrophenylhydrazin wurde mit konzentrierter Salzsäure auf 200 ° C. erhitzt und im Reaktionsprodukt p-Chloranilin durch Darstellung seines Acetylproduktes (Schmelzpunkt 177 ° C.) konstatiert.

Wird der gleiche Versuch bei 120—130 ° C. vorgenommen, so lässt sich im Reaktionsprodukt Nitrobenzol, p-Nitranilin und unverändertes p-Nitrophenylhydrazin nachweisen. Ob bei dieser Reaktion auch Hydroxylamine entstehen, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der salzsaure Destillationsrückstand gab wohl mit Natronlauge starke Ammoniak-Entwicklung, aber der Niederschlag, den die *Fehling*sche Lösung hervorrief, sah nicht aus wie Cu_2O.

Darnach scheint die Einwirkung von Chlorzink auf das Aceton-p-Nitrophenylhydrazon so zu verlaufen, dass aus dem primär in Aceton und p-Nitrophenylhydrazin zerlegten Produkt durch Abspaltung von Hydrazin und durch die reduzierende Wirkung derselben auf die Nitrogruppe unter gleichzeitigem chlorierendem Einfluss des Chlorzinks Dichloranilin entsteht.

Experimenteller Teil.

Pikrat des p-Nitrophenylhydrazins
$NO_2\,C_6\,H_4—NH\,NH_2\,C_6\,H_2\,(NO_2)_3\,OH$.

1 g p-Nitrophenylhydrazin und 1,5 g Pikrinsäure wurden in heissem Wasser gelöst und einige Minuten lang erhitzt. Aus der filtrierten Lösung krystallisieren beim langsamen Erkalten lange rote Nadeln, die, aus heissem Wasser umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 119—120° C. besitzen. Das Pikrat ist in heissem Wasser, Alkohol, Aceton löslich, in Ligroin, Petroläther und Benzol unlöslich.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1043 g Substanz gaben 25 cc N bei 721 mm und 17° C.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_6O_9$:	Gefunden:
N =	26,08 %	26,24 %

β-Formyl-Verbindung
$C_6\,H_4\,(NO_2)\,NH\,NH\,CHO$.

1,5 g p-Nitrophenylhydrazin und 1,5 g Ameisensäure wurden zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte; das beim Erkalten abgeschiedene Formylderivat wurde mit Wasser gewaschen und hierauf mit Methylalkohol und Tierkohle gekocht.

Aus der filtrierten Lösung scheidet sich dann das reine Produkt in Form blasser, strohgelber Nadeln ab, die bei 182° C. konstant schmelzen.

Es ist in Alkohol, Benzol, Ligroin, Petroläther und Aceton reichlich löslich. Natronlauge löst es mit intensiv roter Farbe. Zur Analyse wurde über H_2SO_4 im Vacuum getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1216 g Substanz lieferten 26 cc N bei 726 mm und 18° C.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:	Gefunden:
N =	23,2 %	23,3 %

β-Acetyl-Verbindung
$C_6H_4(NO_2)NHNHCH_3CO$.

1,5 g p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 1,2 g Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Reaktionsprodukt in Form eines festen Kuchens abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Wasser in Form hellgelber Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 205,5 bis 206° C. rein erhalten. Das Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin löst sich leicht in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Benzol und Ligroin.

Konzentrierte Salzsäure wirkt verseifend auf die Acetylgruppe ein.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1172 g Substanz gaben 0,0524 g H_2O und 0,2110 g CO_2.
0,1304 g „ „ 25,2 cc N bei 728 mm und 17° C.

Berechnet für $C_8H_9N_3O_3$:		Gefunden:
C =	49,23 %	49,10 %
H =	4,61 %	4,97 %
N =	21,54 %	21,66 %

Durch verdünntes Alkali wird das Acetylprodukt sehr leicht mit tiefroter Farbe gelöst, indem sich das Natriumsalz bildet.

Natriumsalz

$$C_6H_4(NO_2)N(Na)-NHCH_3CO.$$

1,55 g Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin wurden in wenig Methylalkohol gelöst und etwas weniger als die theoretische Menge Natrium, in Methylalkohol gelöst, zugegeben; dabei entstand sofort eine ganz klare rote Lösung, die durch Aether gefällt wurde. Der abgesaugte rote Niederschlag wurde mit Aether und Methylalkohol gewaschen und zur Analyse im Vacuum über Alkali getrocknet.

Analyse:

0,1052 g Substanz gaben 0,0332 g Na_2SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
Na =	10,59 %	10,22 %

β-Benzoyl-Verbindung.

$$C_6H_4(NO_2)_2NHNHC_6H_5CO.$$

1,5 g p-Nitrophenylhydrazin wurde mit 2,2 g Benzoësäure Anhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler auf 100° C. (Oelbad) erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine gelbbraune Masse ab, die durch Waschen mit warmer verdünnter Sodalösung von Benzoësäure befreit und schliesslich mit Wasser gewaschen wurde; durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Benzoylderivat in Form strohgelber

Nadeln vom Schmelzpunkt 193° C. In warmem Alkohol und Aceton ist es leicht, in heissem Wasser, Benzol, Toluol, Petroläther schwer löslich, in verdünntem Alkali löst es sich leicht mit tiefroter Farbe. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,1286 g Substanz lieferten 19,6 cc N bei 718 mm und 18° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
N =	16,34 %	16,61 %

Versuche zur Darstellung von α-Benzoyl-p-Nitrophenolhydrazin.

I. Versuch.

2 g β-Acetyl-Verbindung wurden in einem Erlenmeyerkolben mit sorgfältig getrocknetem Benzol überschichtet und 1,5 g Benzoylchlorid zugegeben; nach sechsstündigem Kochen war keine Veränderung zu bemerken. Aus dem erkalteten Reaktionsprodukt schieden sich gelbe Krystalle ab, die durch ihren Schmelzpunkt (206—207° C.) als unverändertes Monoacetylderivat erkannt wurden.

II. Versuch.

Wird in obiger Versuchsanordnung Benzol durch Xylol ersetzt, so färbt sich die erhitzte Lösung erst rot, dann gelb und nach dreistündigem Kochen war mit Ausnahme eines kleinen öligen Rückstandes alles in Lösung gegangen. Das Xylol wurde abdestilliert und der Rückstand mit warmer Sodalösung und schliesslich mit Wasser gewaschen; man erhielt auf diese Weise eine schwarze, harzige Masse, aus welcher kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte.

Triacetyl-Verbindung

$$C_6H_4(NO_2)N(CH_3CO)-N(CH_3CO)-CH_3CO$$

6,5 g p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vier Stunden im Oelbad auf 170—180° C. erhitzt. Das beim Erkalten abgeschiedene gelblich weisse Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und zweimal aus Benzol, hierauf aus Eisessig und schliesslich zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Triacetylderivat in Form weisser, seidenglänzender, langer Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 179—180° C. erhalten wurde. Es löst sich in Alkohol, heissem Wasser, Benzol und Eisessig, wenig in Petroläther; die zur Analyse verwendete Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

Analyse:

I. 0,1114 g Substanz gaben 15,6 cc N bei 19° C. und 733 mm
II. 0,1097 g „ „ 15,3 cc N bei 17° C. „ 735 mm
III. 0,1376 g „ „ 0,2605 g CO_2 und 0,062 g H_2O
IV. 0,1621 g „ „ 0,3064 g „ „ 0,0703 g „
V. 0,1659 g „ „ 0,3131 g „ „ 0,0712 g „

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_3O_5$:	Gefunden:
I. N =	15,05 %	15,48 %
II.		15,60 %
III. C =	51,61 %	51,63 %
H =	4,65 %	5,00 %
IV. C		51,54 %
H		4,82 %
V. C		51,47 %
H		4,77 %

Verseifung des Triacetylderivats.

1 g Triacetyl-p-Nitrophenylhydrazin wurde mit 20 cc N. NaOH Lösung versetzt und die entstandene klare, rote Lösung ganz wenig erwärmt; nach dem Abkühlen wurde mit verdünnter Säure angesäuert, die dabei abgeschiedene gelbe Substanz abgesaugt, aus Wasser umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt (205,5—206° C.) und Analyse als Monoacetylderivat erkannt.

Analyse:

0,1465 g Substanz gaben 29 cc N bei 722 mm und 18° C.

	Berechnet für $C_8H_9N_3O_3$:	Gefunden:
N =	21,54 %	21,5 %

β-Acetyldimethyl-p-Nitrophenylhydrazin

$$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)-N(CH_3)-CH_3CO$$

In der Absicht, zum Monomethylderivat zu gelangen, wurde eine methylalkoholische Lösung von 3,7 g Acetyl-paranitrophenylhydrazin mit einer eben solchen Lösung von 11 g Jodmethyl am Rückflusskühler gekocht und in die siedende Flüssigkeit eine Lösung von 1,7 g Natrium in Methylalkohol langsam zugetropft, so dass die Operation circa 3 Stunden in Anspruch nahm. Nachdem dies geschehen, wurde noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten und dann in viel Wasser gegossen, wobei sich der Ester quantitativ abscheidet. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol ein in kleinen gelben Nadeln krystallisierender Körper erhalten, der bei 160—161° C. schmilzt. Der Körper löst sich in Alkohol, Wasser, Benzol. Die Analyse der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab das Vorliegen von Acetyldimethyl- p-Nitrophenylhydrazin

Analyse:

1. 0,1341 g Substanz gaben 0,2650 g CO_2 und 0,0806 g H_2O
2. 0,1326 g „ „ 0,2624 g „ „ 0,0794 g „
3. 0,1356 g „ „ 23,9 cc N bei 728 mm und 22° C.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden: 1	2	3
C =	53,81 %	53,93 %	53,99 %	
H =	6,27 %	6,71 %	6,66 %	
N =	18,83 %			18,96 %

Zur Abspaltung der Acetylgruppe wurde das Acetyldimethyl-p-Nitrophenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure anderthalb Stunden im Rohre auf 120—130° C. erhitzt, doch aus der braunschwarzen Masse liess sich kein einheitliches Produkt isolieren.

Im folgenden seien einige weitere Versuche beschrieben, die zum Monomethyl-p-Nitrophenylhydrazin führen sollten:

I. Versuch.

5,7 g β-Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin wurden mit einer methylalkoholischen Lösung von 6 g Natrium versetzt und zu der entstandenen roten Lösung 5 g Jodmethyl zugesetzt. Diese Mischung wurde 9 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Hauptmenge des Methylalkohols abdestilliert und der Rückstand in schwach alkalisches Wasser gegossen, wobei ein zarter Niederschlag entstand. Durch erschöpfendes Extrahieren des Reaktionsproduktes mit Aether und Abdestillieren des Aethers aus dem mit Natriumsulfat getrockneten Auszuge wurde ein roter, krystallinischer Körper mit nitrobenzolartigem Geruch erhalten, der nach mehrtägigem Trocknen auf Tonplatten

mit Wasserdampf überdestilliert wurde; aus dem Destillat krystallisiert in geringer Masse ein gelblichweisser Körper vom Schmelzpunkt 170° C., der vermutlich Jodnitrobenzol ist. Aus dem Destillationsrückstand krystallisierten beim Erkalten rötliche Nadeln, die bei 195—200° C. schmolzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol wurden gelbliche Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 134 bis 135° erhalten, deren Analyse gegen das Vorliegen des gesuchten Körpers sprach.

Analyse:

0,1352 g Substanz gaben 0,2839 g CO_2 und 0,0891 g H_2O.
0,1047 g „ „ 20,4 cc N bei 19° C. und 728 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_3$:
C = 57,27 %	51,67 %
H = 7,32 %	5,26 %
N = 21,32 %	20,09 %

II. Versuch.

1 g Natriumsalz des Acetyl-p-Nitrophenylhydrazins und 0,7 g Jodmethyl wurden mit Benzol 5 Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erwärmt, und als sich beim Oeffnen des Rohres kein Druck zeigte, noch weitere 4 Stunden auf 130° C. erhitzt. Aus der klaren gelben Lösung konnte kein einheitliches Produkt isoliert werden.

III. Versuch.

3 g Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 4,4 g Jodmethyl (das Doppelte der theoretischen Menge) auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die zweifach berechnete Menge Natrium in methylalkoholischer Lösung tropfenweise zugegeben; nach zwei Stunden war diese Operation beendigt; es wurde noch eine halbe Stunde erhitzt

und dann die Hauptmenge abdestilliert. Der Rückstand wurde in kaltes Wasser gegossen, aus welchem sich nach längerem Stehen rötliche Krystalle abschieden, die mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert wurden und nun ein citringelbes Aussehen hatten. Sie schmolzen bei 160 bis 161° C. und erwiesen sich als Dimethyl-Acetyl-p-Nitrophenylhydrazin.

IV. Versuch.

Das Monoacetylderivat wurde in der dem vorigen Versuche genau entsprechenden Weise mit der einfach berechneten Menge von Natrium und Jodmethyl behandelt und ergab dasselbe Resultat, nämlich das Acetyldimethylderivat.

Nach diesen vergeblichen Versuchen, das Monomethylderivat zu erhalten, wurde die Einwirkung von Jodmethyl auf p-Nitrophenylhydrazin ohne Zusatz von Natrium-Methylat studiert; dabei ergab sich unter verschiedenen Bedingungen stets Bildung von p-Nitranilin neben unverändertem p-Nitrophenylhydrazin.

I. Versuch.

2 g fein gepulvertes p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 3,6 g Jodmethyl 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die etwas sirupartige Masse mit Ligroin ausgezogen; beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 147° C. zeigten und als p-Nitranilin erkannt wurden. In dem Rückstand der Ligroinbehandlung konnte nur p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen werden.

II. Versuch.

Es wurde nun versucht, die Einwirkung von Jodmethyl durch Druck zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden

p-Nitrophenylhydrazin und Jodmethyl in den beim ersten Versuche angegebenen Mengen im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat stets schon nach kurzer Zeit Explosion ein. Es wurde deshalb eine andere Versuchsanordnung gewählt. p-Nitrophenylhydrazin und Jodmethyl wurden in einem Kölbchen, in dessen Pfropfen ein langes, U-förmig gebogenes Rohr endigte, auf dem Wasserbade erhitzt; das andere Ende des Rohres tauchte in eine $^3/_4$ Meter hohe Quecksilbersäule und bewirkte dadurch die Reaktion unter Druck; nach sechsstündigem Erhitzen konnte im entstandenen Produkt wieder nur p-Nitranilin und unverändertes p-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen werden; ersteres wurde in grösserer Menge gebildet, als beim ersten Versuch.

III. Versuch.

1,5 g p-Nitrophenylhydrazin und 2,7 g Jodmethyl wurden, mit Xylol verdünnt, eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei nur ein geringer harziger Rückstand ungelöst blieb. Die davon heiss filtrierte Flüssigkeit schied beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die nach wiederholter Krystallisation den konstanten Schmelzpunkt 147° C. zeigten und somit p-Nitranilin waren. Die Ausbeute derselben betrug 0,8 g; aus dem harzigen Rückstand konnte durch Krystallisation aus Alkohol unverändertes p-Nitrophenylhydrazin isoliert werden.

Somit waren alle Versuche zur Gewinnung des Monomethyl-p-Nitrophenylhydrazinderivates vergeblich.

p-Nitrophenylsemicarbazid

$C_6H_4(NO_2)NH.NH—CO.NH_2$.

3 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin und 1,3 g Kaliumcyanat wurden durch Mischung ihrer wässerigen Lösungen zur Reaktion gebracht; dabei färbt sich die Flüssigkeit

anfangs rot, dann gelb und gleichzeitig scheidet sich das Harnstoffderivat in guter Ausbeute (3 g) ab; das abgesaugte Produkt wird aus heissem Wasser umkrystallisiert und stellt dann kleine gelbe Nädelchen vor, die bei 211—212° C. unter Zersetzung schmelzen. In heissem Alkohol, Wasser und Aceton ist es leicht, in Benzol, Ligroin, Petroläther und Toluol schwer löslich. Verdünnte Natronlauge löst es leicht mit roter Farbe auf und Schwefelsäurezusatz regeneriert aus diesem Natriumsalz die ursprüngliche Verbindung.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1236 g Substanz gaben 0,1942 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.
0,1068 g „ „ 29 cc N bei 23° C. und 725 mm.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_3$:	Gefunden:
C =	42,86 %	42,86 %
H =	4,81 %	4,53 %
N =	28,57 %	28,97 %

Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon
$C_6H_4(NO_2)NHN:CHCH_3$.

2 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in heissem Alkohol gelöst und zur warmen Lösung ein Ueberschuss von Acetaldehyd zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich dunkelrote Krystalle ab, die nach Abdunsten des überschüssigen Aldehyds abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Man erhält so das Hydrazon in Form dunkelgoldgelber, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 128,5° C. In Aceton, Alkohol, heissem Wasser, Ligroin, Benzol und Aether ist es leicht löslich, in Petroläther unlöslich.

Analyse:

0,1336 g Substanz gaben 27,8 cc N bei 740 mm und 17° C.

	Berechnet für $C_8H_9N_3O_2$:	Gefunden:
N =	23,47 %	23,61 %

Benzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon

$C_6H_4(NO_2)NHN:CHC_6H_5$.

Die warmen alkoholischen Lösungen von 1,5 g und 1,4 g Benzaldehyd wurden gemischt und die Lösung noch 10 Minuten erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen roten Nadeln ab, die abgesaugt und zweimal aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die so in reiner Form erhaltene Benzyliden-Verbindung bildet rote Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 90° C. Sie löst sich in heissem Alkohol, Benzol, Toluol, besonders leicht in Aceton und ist unlöslich in Ligroin und Petroläther. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: 0,1258 g Substanz lieferten 20 cc N bei 718 mm und 18° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
N =	17,42 %	17,32 %

Meta-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon

$C_6H_4(NO_2)NHN:HCC_6H_4(NO_2)$.

Durch Vermischen der heissen alkoholischen Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 2 g Meta-Nitrobenzaldehyd entsteht eine rote Fällung, die, abgesaugt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, das Meta-Nitrobenzyliden-p-Nitrophenylhydrazin in Form orangeroter, glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 247° C. vorstellt. Dieser Körper ist in heissem Alkohol, Benzol, Ligroin schwer löslich, leichter in Nitrobenzol, sehr leicht in Aceton. Zur Analyse wurde über H_2SO_4 in Vacuum getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1671 g Substanz gaben 30,2 cc N bei 718 mm und 18° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_4$:	Gefunden:
N =	19,60 %	19,66 %

Para-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon

$C_6H_4(NO_2)NH.N:HCC_6H_4(NO_2)$.

Die heissen alkoholischen Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 2 g p-Nitrobenzaldehyd wurden gemischt, wobei das Kondensationsprodukt sich als roter Niederschlag abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol gewinnt man es in Form roter, intensiv violett leuchtender, flacher, atlasglänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 249° C. In Alkohol, Benzol, Ligroin, Petroleumäther sehr schwer löslich, leichter im Amylalkohol, sehr leicht in Aceton. Zur Analyse wurde über H_2SO_4 im Vacuum getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1569 g Substanz lieferten 22,2 cc N bei 735 mm und 15° C.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4O_4$:	Gefunden:
N =	15,73 %	15,90 %

Acetophenon-p-Nitrophenylhydrazon

$$C_6H_4(NO_2)NHN:C\begin{cases}CH_3\\C_6H_5\end{cases}.$$

Die alkoholischen Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 1,6 g Acetophenon wurden gemischt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Der abgeschiedene rote Niederschlag wurde abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert; dadurch

erhält man das Hydrazon in Form orangegefärbter, seidenglänzender, prächtiger Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 184—185°. In Alkohol, Benzol, Ligroin, Xylol und Aceton löslich. Zur Analyse wurde über H_2SO_4 im Vacuum-Exsiccator getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

I. 0,1533 g Substanz gaben 0,3688 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
II. 0,1389 g „ „ 0,3336 g „ „ 0,0688 g „

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden: I.	II.
C =	65,88 %	65,61 %	65,5 %
H =	5,15 %	5,58 %	5,5 %

Benzophenon-p-Nitrophenylhydrazon

$$C_6H_4(NO_2)NHN:C\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Die heissen alkoholischen Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 2,4 g Benzophenon wurden gemischt und sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich eine rotbraune Masse ab, die einmal aus Alkohol, dann aus Essigsäure und schliesslich nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde und schwefelgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 154—155° C. vorstellt. Diese Benzophenonverbindung ist löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol, Ligroin, Petroleumäther und Aceton, unlöslich in heissem Wasser. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1470 g Substanz gaben 0,4098 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C =	71,92 %	71,64 %
H =	4,73 %	5,09 %

Zimmtaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon
$C_6H_4(NO_2)NH.N:CH.CH:CHC_6H_5$.

Die warmen alkoholischen Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 1,5 g Zimmtaldehyd wurden gemischt und eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Kondensationsprodukt abgesaugt und erst aus Alkohol, dann zweimal aus Benzo umkrystallisiert. Man erhält so orangerote, glänzendel Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 195° C. Dieser Körper ist in Alkohol, Benzol und Aceton ziemlich löslich, in Ligroin schwer löslich, in Petroleumäther und Wasser unlöslich. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1569 g Substanz lieferten 22,2 cc N bei 735 mm und 15° C.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
N =	15,73 %	15,90 %

Brenztraubensäure-p-Nitrophenylhydrazon

$$C_6H_4(NO_2)NHN:C\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ \\ COOH\end{matrix}$$

3,7 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin und 1,7 g Brenztraubensäure wurden in ihren wässerigen Lösungen zur Reaktion gebracht, die schon in der Kälte eintrat und durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach dem Erkalten wurde das gelbe Reaktionsprodukt abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein schwefelgelbes Pulver, das bei 219—220° C schmilzt. Es löst sich in Alkohol, Aceton, wenig in Benzol, Ligroin, Chloroform, Petroleumäther und Xylol. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,1833 g Substanz gaben 0,3245 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9N_3O_4$:	Gefunden:
C = 48,43 %	48,27 %
H = 4,03 %	3,97 %

Emil Fischer und *Ach* [1]) haben diese Substanz aus Lävulinsäure-p-Nitrophenylhydrazon mittelst Brenztraubensäure erhalten, aber nur wenig beschrieben und auch keinen Schmelzpunkt angegeben.

Benzil-Osazon

$$C_6H_5.C:N.NHC_6H_4NO_2$$
$$|$$
$$C_6H_5.C:N.NHC_6H_4NO_2$$

Die warmen, eisessigsauren Lösungen von 2 g p-Nitrophenylhydrazin und 1,3 g Benzil wurden vereinigt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Der gelbe, rote Körper, der sich sofort abgeschieden hatte, wurde heiss filtriert, dann mit Eisessig und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde er wiederholt aus Pyridinlösung mit Aether gefällt und so als gelbes, krystallinisches Pulver vom konstanten Schmelzpunkt 290° C. erhalten. Dieses Osazon löst sich nur schwierig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht aber in Pyridin und Nitrobenzol. Seine alkoholische Lösung gibt mit Natronlauge eine violette Färbung. Zur Analyse wurde bei 100° C. getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1230 g Substanz gaben 0,0516 g H_2O und 0,2934 g CO_2.
0,1418 g „ „ 23,4 cc N bei 716 mm und 16° C.

---

[1]) Ann. 263, 64.

Berechnet für $C_{26}H_{20}N_6O_4$:	Gefunden:
C = 65,00 %	65,05 %
H = 4,16 %	4,66 %
N = 17,50 %	17,97 %

Phenanthrenchinon-p-Nitrophenylhydrazin

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C:N.NHC_6H_4(NO_2) \\ \quad| \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{array}$$

Die eisessigsauren Lösungen von 3 g p-Nitrophenylhydrazin und 2 g Phenanthrenchinon wurden 20 Minuten erhitzt und das abgeschiedene rote Kondensationsprodukt heiss abfiltriert. Seine Menge betrug 2,4 g und der Schmelzpunkt des zweimal aus Xylol umkrystallisierten Produktes 245 ° C. Es bildet kleine, rote Nadeln, die sich in Aether, Ligroin, Alkohol nur sehr schwer, leichter in Benzol, Toluol, Xylol, sehr leicht in Nitrobenzol lösen. Eine alkoholische Lösung des Hydrazons gibt mit Natronlauge eine violette Färbung. Zur Analyse wurde bei 100 ° C. getrocknete Substanz verwendet.

Analyse:

0,1294 g Substanz gaben 0,3284 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
0,1414 g „ „ 16 cc N bei 744 mm und 14 ° C.

Berechnet für $C_{20}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 69,59 %	69,23 %
H = 4,34 %	4,62 %
N = 12,24 %	12,61 %

Im folgenden seien die p-Nitrophenylosazone einiger Zucker beschrieben.

Dextrose $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_4NO_2)_2$.

Zu einer warmen Lösung von 5,0 g p-Nitrophenylhydrazin in 14 cc Essigsäure (1:7) wurden 2,9 g reiner

Traubenzucker zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 20 Minuten begann die Abscheidung einer roten Substanz unter gleichzeitigem Auftreten von Geruch nach Nitrobenzol. Nach einstündigem Erwärmen wurde heiss filtriert, um von dem gleichzeitig gebildeten Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin zu trennen. Das Filtrat schied bei weiterem Erhitzen noch erhebliche Mengen des Osazons ab, deren Gewinnung so lange fortgesetzt wurde, als das Filtrat bei längerem Erhitzen noch Abscheidung gab. Zur Reinigung des bei 254° C. unter Zersetzung schmelzenden Produktes, das in einer Ausbeute von 2,2 g erhalten wurde, wurde erst mit heissem Eisessig, dann mit heissem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet, in Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether gefällt. Das auf diese Weise rein erhaltene Dextrosazon bildet ein rotes Pulver, das sich bei 250° C. zu zersetzen beginnt und bei 257° C. vollständig geschmolzen ist.

Es löst sich nur äusserst schwierig in Aether, Benzol, Ligroin, Xylol, Alkohol und Amylalkohol, ziemlich leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure gibt das Osazon eine dunkelrote Lösung, die sich beim Erwärmen zersetzt.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

Analyse:

0,1294 g Substanz gaben 0,2284 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,1348 g „ „ 23 cc N bei 735 mm und 24° C.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_6O_8$:	Gefunden:
C = 48,21 %	48,15 %
H = 4,46 %	4,99 %
N = 18,75 %	18,91 %

Das essigsaure Filtrat des Osazons wurde mit Natronlauge nahezu abgestumpft und eingedampft. Es beginnt bald die Abscheidung bräunlicher Krystalle, die sich als ein Gemisch von Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin und p-Nitranilin erwiesen; dessen Trennung mittelst Ligroin gelang. Der in Ligroin gelöste Teil ergab nach dem Abdünsten und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 147 ° C., die als p-Nitranilin erkannt wurden. Der in Ligroin ungelöste Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 205,5—206 °, erwies sich also als Monoacetyl-p-Nitrophenylhydrazin.

In der Mutterlauge des eben beschriebenen Gemisches befand sich hauptsächlich Dextrose, die durch weiteres Eindünsten als dunkelbrauner Sirup erhalten wurde, de *Fehling*sche Lösung reduziert.

Lävulose.

Zu einer warmen Lösung von 3 g Nitrophenylhydrazin in 84 cc Essigsäure wurden 1,74 g reiner Lävulose zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach zwei Minuten begann die Abscheidung des roten Osazons und gleichzeitig das deutliche Auftreten des Geruches von Nitrobenzol. Nach einstündigem Erwärmen wurde das Osazon heiss abfiltriert und das Filtrat durch weiteres Erhitzen und Abscheiden des neuerdings ausgefallenen Osazons bis zur Erschöpfung verarbeitet. Das in einer Ausbeute von 2,1 g erhaltene Rohprodukt wurde mit heissem Eisessig und hierauf mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur vollständigen Reinigung wurde es in Pyridin gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit Aether gefällt. Das so erhaltene rote Pulver schmolz beim Erhitzen unter Zersetzung bei 249—255 ° und erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Dextrosazon.

Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

Analyse:

0,1390 g Substanz gaben 23,8 cc N bei 16° C. und 714 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_6O_8$:	Gefunden:
N = 18,75 %	18,63 %

Das essigsaure Filtrat des Osazons wurde in derselben Weise und mit demselben Ergebnis behandelt wie dies beim Dextrosazon beschrieben wurde.

Milchzucker
$C_{24}H_{30}N_6O_{13}$.

Zu einer warmen Lösung von 5 g p-Nitrophenylhydrazin in 140 cc Essigsäure (1 : 7) wurden 5,9 g reinen Milchzuckers zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 20 Minuten begann die Abscheidung des roten Osazons und das Auftreten des deutlichen Geruchs von Nitrobenzol. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wurde das Kondensationsprodukt heiss filtriert und das Filtrat durch weiteres Erhitzen und Abscheiden des neuerdings ausgefallenen Osazons bis zur Erschöpfung verarbeitet. Das in einer Ausbeute von 2,5 g erhaltene Rohprodukt schmolz unter Zersetzung bei 250—254° C. Es wurde mit heissem Eisessig und heissem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether gefällt. Das auf diese Weise rein erhaltene Osazon bildet ein rotes Pulver, das bei 264° C. zu schmelzen beginnt und bei 258° C. vollständig geschmolzen ist. Es löst sich nur äusserst schwierig in Aether, Benzol, Ligroin, Xylol, Alkohol und Amylalkohol, ziemlich leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Es

löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, in konzentrierter Salzsäure mit hellroter Farbe; in beiden Fällen tritt beim Erwärmen Zersetzung ein. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

Analyse:

0,1508 g Substanz gaben 0,2618 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.
0,1256 g „ „ 16,2 cc N bei 720 mm und 18,5° C.

Berechnet für $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$:	Gefunden:
C = 47,21 %	47,37 %
H = 4,91 %	4,78 %
N = 13,77 %	14,01 %

Das essigsaure Filtrat des Osazons wurde mit Natronlauge nahezu abgestumpft und eingedampft. Es beginnt bald die Abscheidung bräunlicher Krystalle, die sich als ein Gemisch von Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin und p-Nitranilin erwiesen; dessen Trennung mittelst Ligroin gelang. Der in Ligroin gelöste Teil ergab nach dem Abdünsten und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 147° C., die als p-Nitranilin erkannt wurden. Der in Ligroin ungelöste Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 205,5—206° C., erwies sich also als Monoacetyl-p-Nitrophenylhydrazin.

In der Mutterlauge des eben beschriebenen Gemisches befand sich hauptsächlich Milchzucker, der durch weiteres Eindünsten als dunkelbrauner Sirup erhalten wurde, der *Fehling*sche Lösung reduziert.

Maltose

$C_{24}H_{30}N_6O_{13}$.

Zu einer warmen Lösung von 5 g p-Nitrophenylhydrazin in 140 cc Essigsäure (1:7) wurden 5,9 g reinen

Maltose zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 30 Minuten begann die Abscheidung des roten Osazons und das Auftreten des deutlichen Geruches von Nitrobenzol. Nach anderthalbstündigem Erhitzen wurde das Kondensationsprodukt heiss filtriert und das Filtrat durch weiteres Erhitzen und Abscheiden des neuerdings ausgefallenen Osazons bis zur Erschöpfung verarbeitet. Das in einer Ausbeute von 2,2 g erhaltene Rohprodukt schmolz bei 254—259° C. Es wurde mit heissem Eisessig und heissem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether gefällt. Das auf dieses rein erhaltene Osazon bildet ein rotes Pulver, das sich bei 254° C. zu schwärzen beginnt und bei 261° C. vollständig geschmolzen ist. Es löst sich nur äusserst schwierig in Aether, Benzol, Ligroin, Xylol, Alkohol und Amylalkohol, ziemlich leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In verdünnter Natronlauge löst es sich bei gelindem Erwärmen zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, in konzentrierter Salzsäure mit hellroter Farbe; in beiden Fällen tritt beim Erwärmen Zersetzung ein. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

Analyse:

0,1250 g Substanz gaben 0,2184 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.
0,1070 g „ „ 13,6 cc N bei 726 mm und 19° C.

Berechnet für $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$:	Gefunden:
C = 47,21 %	47,65 %
H = 4,91 %	5,38 %
N = 13,77 %	13,72 %

Das essigsaure Filtrat des Osazons wurde mit Natronlauge nahezu abgestumpft und eingedampft. Es beginnt bald die Abscheidung bräunlicher Krystalle, die sich als

ein Gemisch von Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin und p-Nitranilin erwiesen; dessen Trennung mittelst Ligroin gelang. Der in Ligroin gelöste Teil ergab nach dem Abdünsten und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 147° C., die als p-Nitranilin erkannt wurden. Der in Ligroin ungelöste Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 205,5 bis 206° C., erwies sich also als Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin. In der Mutterlauge des eben beschriebenen Gemisches befand sich hauptsächlich Maltose, der durch weiteres Eindunsten als dunkelbrauner Sirup erhalten wurde, der *Fehling*sche Lösung reduziert.

Raffinose.

Zu einer warmen Lösung von 5 g p-Nitrophenylhydrazin in 140 cc Essigsäure (1:7) wurden 8,1 g reiner Raffinose zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 35 Minuten begann die Abscheidung des roten Osazons und gleichzeitig das deutliche Auftreten des Geruches nach Nitrobenzol. Nach einstündigem Erwärmen wurde das Osazon heiss abfiltriert und das Filtrat aufs neue eine Stunde erhitzt. Nach der Trennung von dem nun abgeschiedenen Osazon gab das Filtrat bei weiterem Erhitzen keine Abscheidung.

Das in einer Ausbeute von 1,9 g erhaltene Rohprodukt schmolz unter Zersetzung bei 254° C. Es wurde mit heissem Eisessig und heissem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet, in Pyridin gelöst und die filtrierte Lösung mit Aether gefällt. Nach dreimaliger Wiederholung der letzteren Operation erhält man ein rotes Pulver, das durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse mit dem oben beschriebenen Dextrosazon identisch befunden wurde. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde bei 100° C. getrocknet.

0,1306 g Substanz gaben 0,2298 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_6O_8$:	Gefunden:
C =	48,21 %	48,00 %
H =	4,46 %	4,85 %

Die langsamer verlaufende Osazonbildung bei der Raffinose liess darauf schliessen, dass primär eine Aufspaltung der Raffinose stattfinde. Dies bestätigte sich, als versuchsweise die Raffinose zuerst mit verdünnter Essigsäure gekocht und erst dann mit p-Nitrophenylhydrazin versetzt wurde. In diesem Falle trat die Reaktion der Osazonbildung binnen weniger Minuten ein.

1,6 g Raffinose wurden mit 24 cc Essigsäure (1 : 7) am Wasserbade 20 Minuten lang erhitzt und in die erkaltete Lösung 1 g p-Nitrophenylhydrazin eingetragen. Dieses Gemisch wurde nun auf dem Wasserbade erwärmt, wobei schon nach vier Minuten Osazonbildung eintrat. Ein Parallelversuch mit 1,6 g Raffinose, 24 cc Essigsäure (1 : 7) und 1 g p-Nitrophenylhydrazin zeigte den Beginn der Osazonbildung erst nach 13 Minuten; in beiden Fällen hat sich Dextrosazon gebildet.

Das essigsaure Filtrat des Osazons wurde mit Natronlauge nahezu abgestumpft und eingedampft. Es beginnt bald die Abscheidung bräunlicher Krystalle, die sich als ein Gemisch von Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin und p-Nitranilin erwiesen; dessen Trennung mittelst Ligroin gelang. Der in Ligroin gelöste Teil ergab nach dem Abdünsten und mehrmaligen Umkrystallisieren aus Ligroin gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 147 ° C., die als p-Nitranilin erkannt wurden. Der in Ligroin ungelöste Rückstand gab nach dem Umkrystallisieren aus Wasser gelbe Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 205,5 bis 206 ° C., erwies sich also als Monoacetyl-p-Nitrophenylhydrazin. Die Mutterlauge des eben erwähnten Gemisches

hinterliess beim weiteren Einhängen einen braunschwarzen Sirup, der nach mehrstündigem Stehen fest wurde. Die schwarze Masse wurde nun mit heissem Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung bis zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Beim Abdampfen hinterblieb ein Sirup, der beim Abkühlen zu farblosen Krystallen erstarrte, die bei 60 bis 65° C. schmolzen. Die wässerige Lösung derselben wurde mit einer sehr verdünnten essigsauren Lösung von Phenylhydrazin gelinde erwärmt, wobei sich nach wenigen Minuten die Abscheidung eines gelben Körpers zeigte, der nach zweimaliger Umkrystallisation den Schmelzpunkt 204° C. zeigte und mit Dextrosazon identifiziert wurde.

Versuche zur Bildung von Indolderivaten.

Anschliessend an die Versuche von *Bamberger* und *Sternitzsky* [1]) wurde aus Aceton-p-Nitrophenylhydrazon durch Einwirkung von Chlorzink die Gewinnung eines Indolderivats angestrebt.

In einer mit Kühler verbundenen Retorte wurde das Gemisch von 8 g Aceton-p-Nitrophenylhydrazon und 120 g Chlorzink zwei Stunden auf 185° C. erhitzt und die entstandene schwarze Reaktionsmasse mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether erschöpfend extrahiert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Aether abdestilliert. Der ätherische Rückstand wurde mit warmem Ligroin extrahiert und aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 61—62° C. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin konnte der Schmelzpunkt nicht über 62° C. gesteigert werden. Der gleiche Schmelzpunkt wurde erhalten, als ein inniges Gemisch dieser Nadeln mit orthopara-Dichloranilin geschmolzen wurde. Auch dass der

[1]) Ber. 26, 1307.

Schmelzpunkt des Acetylprodukts bei 142—143° C. konstant gefunden wurde, spricht für die Identität des Reaktionsproduktes mit Dichloranilin. Erwähnt sei noch, dass der diazotierte Körper mit β-Naphtol unter Bildung eines roten Farbstoffes kuppelt. Der nach der Chlorzinkdestillation in der Retorte zurückgebliebene schwarze Rückstand wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf überdestilliert, ohne dass ölige Produkte übergingen; das Destillat aber roch nach Ammoniak und hat eine schwarzbraune Farbe. Es wurde mit Aether ausgezogen, der Aether mit Na_2SO_4 getrocknet und im Rückstand eine sehr schwache Base erhalten, deren Identität nicht festgestellt wurde. Ihr Benzolderivat schmilzt bei 160° C.

Um den Reaktionsverlauf dieser merkwürdigen Bildung von Dichloranilin aus Aceton-p-Nitrophenylhydrazon zu studieren, wurden einige Versuche angestellt, die nun beschrieben werden sollen.

I. Versuch.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit Chlorzink.

3 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin und 30 g Chlorzink wurden in einem mit Kühler verbundenen Kolben anderthalb Stunden in einem Oelbad auf 180° C. erhitzt. Dabei wird die Masse anfangs rot, gerät ins Schäumen und wird schliesslich schwarz. Durch Ueberdestillieren mit Wasserdampf erhält man ein gelbes Oel, welches bald erstarrt. Dieses Destillat wurde nun ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet, der Aether abdestilliert und der Rückstand durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung verwandelt. Diese aus Essigsäure umkrystallisierte Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 142—143° C. und wurde

daher mit der im vorigen Versuch beschriebenen Acetylverbindung identisch befunden. Dies wurde auch durch den unveränderten Schmelzpunkt eines Gemisches von Acetyldichloranilin und dem vorliegenden Acetylderivat bestätigt. Im Reaktionsprodukt konnte Hydrazin nicht nachgewiesen werden.

II. Versuch.

Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von schwefelsaurem Hydrazin und Chlornitrobenzol.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 3 g Hydrazinsulfat, 2 g p-Chlornitrobenzol und 30 g Chlorzink acht Stunden lang im Oelbade auf circa 185 ° C. erhitzt; dabei schwärzte sich die Masse allmählich und schäumte schliesslich auf. Nach beendeter Reaktion wurde diese schwarze Masse mit Wasserdampf so lange übergetrieben, bis kein Oel mehr überging; nun wurde das Destillat ausgesalzen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun zu der Extraktion so lange mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis die saure Lösung mit Natriumlauge keinen Niederschlag mehr gab. Aus dieser sauren Lösung wurde nun mit Natronlauge die Base frei gemacht, in Aether aufgenommen, der Aether abgedampft und das erhaltene Produkt aus Petroleumäther umkrystallisiert. Die erhaltenen langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 62,5—63 ° C. wurden als Dichloranilin erkannt. In diesem Falle wurde auch ein qualitativer Nachweis von Chlor durchgeführt und die diazotierte Base mit β-Naphtol gekuppelt; der Schmelzpunkt des so erhaltenen Azofarbstoffes betrug 188 ° C.

Aus diesen bisherigen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das Chlorzink unter Bildung von Hydrazin spaltend auf das Hydrazon einwirkt und dass durch die reduzierende

Wirkung des gebildeten Hydrazins die Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandelt wird, während gleichzeitig das Chlorzink chlorierend einwirkt.

Die folgenden Versuche sollen zeigen, dass das Chlorzink in seiner Wirkung durch Salzsäure nicht ersetzbar ist.

III. Versuch.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure auf 200° C.

5 g salzsaures p-Nitrophenylhydrazin wurden mit 15 g konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 200° C. erhitzt, und die schwarze Reaktionsmasse mit 100 cc Wasser extrahiert und so lange mit Tierkohle gekocht, bis die Lösung farblos war. Nun wurde die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Aether abdestilliert. Der schwarze Rückstand wurde durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit 1 g Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat acetyliert. Das aus Benzol umkrystallisierte Produkt schmolz konstant bei 177° C. und wurde durch die Schmelzpunktbestimmung eines innigen Gemisches dieses Körpers mit p-Chloracetanilid als diese Substanz scharf identifiziert. Hydrazin konnte auch diesmal nicht nachgewiesen werden.

IV. Versuch.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit konzentrierter Salzsäure auf 120—130° C.

p-Nitrophenylhydrazin wurde in Portionen von einem Gramm mit je 15 cc verdünnter Salzsäure (1:1) im Einschmelzrohr zwei Stunden auf 120—130° erhitzt. Der Inhalt mehrerer Röhren, die beim Oeffnen starken Druck

verrieten, wurde vereinigt und bildete eine rötlichgelbe, klare Flüssigkeit, die mit nur wenig Harz verunreinigt war. Diese salzsaure Lösung wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben, bis kein Oel mehr überging. Das Destillat, das nach Nitrobenzol roch, wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Oel roch intensiv nach Nitrobenzol und wurde zu seiner Identifizierung mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das Reaktionsprodukt erwies sich durch die charakteristische Chlorkalkreaktion als Anilin; wodurch die Bildung von Nitrobenzol bei der Einwirkung von Salzsäure auf p-Nitrophenylhydrazin bewiesen ist. Zum Nachweis der weiteren Reaktionsprodukte wurde der salzsaure Destillationsrückstand abfiltriert, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende rote Produkt wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt als p-Nitranilin. Die Ausbeute dieses Körpers beträgt 8 % vom verarbeiteten p-Nitrophenylhydrazin. Durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Reinigen der erhaltenen Acetylverbindung aus heissem Wasser wurde das Acetyl-p-Nitranilin erhalten und durch den Schmelzpunkt 207—208° (konstant) identifiziert. Die Untersuchung der nach dem Ausäthern verbliebenen Flüssigkeit wurde in der Weise vorgenommen, dass die Lösung mit Natronlauge abgestumpft, dann mit Natriumacetat völlig neutralisiert wurde, wobei sich eine Fällung ergab, die bis zur Erschöpfung mit Aether ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Aether abdestilliert und harziger Rückstand, welcher nach Essigsäure roch, über Alkali im Vacuum getrocknet, um hierauf aus heissem Wasser umkrystallisiert zu werden. Auf diese Weise wurden gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 205—206° C. erhalten, die sich

in Natriumlauge mit roter Färbung lösen und als Monacetyl-p-Nitrophenylhydrazin erkannt wurden.

Zum Schluss seien einige Versuche kurz erwähnt, welche resultatlos verliefen.

V. Versuch.

Erhitzen von p-Chlornitrobenzol und Hydrazinsulfat mit Salzsäure.

Ein Gemisch von 2 g Chlornitrobenzol, 4 g Hydrazinsulfat und 15 g konzentrierter Salzsäure wurden im geschlossenen Rohr drei Stunden auf 180° C. erhitzt und der Rohrinhalt mit Wasserdampf übergetrieben, bis kein Chlornitrobenzol mehr überging. Der Rückstand wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und aufs neue mit Wasserdampf überdestilliert, ohne dass etwas mit Wasserdampf überging.

VI. Versuch.

Einwirkung von Salzsäure auf p-Chloranilin.

2 g p-Chloranilin wurden mit 15 g konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr zwei Stunden auf 200° C. erhitzt und der Rohrinhalt mit Wasserdampf übergetrieben, ohne dass etwas überging. Aus dem alkalisch gemachten Rückstand könnte mit Wasserdampf nur unverändertes p-Chloranilin übergetrieben werden.

VII. Versuch.

Einwirkung von Chlorzink auf p-Chlornitrobenzol.

In einem mit dem Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 2 g p-Chlornitrobenzol und 30 g Chlorzink sechs Stunden im Oelbade auf circa 185° C. erhitzt. Das braune Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf überdestilliert,

das Destillat ausgesalzen und mit Aether ausgeschüttelt. Zur Extraktion der in der Lösung enthaltenen Base wurde der Aetherauszug mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und aufs neue ausgeäthert. Von der mit Natronsulfat getrockneten ätherischen Lösung blieb nach dem Verdampfen des Aethers ein harziges Oel in unwägbarer Menge zurück. Wird dieses mit verdünnter Salzsäure behandelt, so geht es zum Teil in Lösung; diese Lösung wurde mit Natriumnitrit diazotiert und mit alkalischem α-Naphtol gekuppelt, wobei sich eine sehr schwache hellrote Färbung bemerkbar macht.